FRESENIUS'

ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

140. BAND

ZWEITES HEFT

MIT 5 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1953

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 140 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 2

Originalabhandlungen. Seite

v. Schivizhoffen, E., und **H. Danz,** Benzoylgruppenbestimmung im Halbmikromaßstab. Mit 2 Textabbildungen 81

Günzel, Ch., und **F. Weiss,** Zur papierchromatographischen Trennung von Digitoxin und Gitoxin. Mit 1 Textabbildung. Vorläufige Mitteilung . . 89

Quentin, K.-E., Die Verwendung der Papierchromatographie zur Aluminiumbestimmung in Mineralwässern. Mit 1 Textabbildung 92

Denk, G., Über eine alkalimetrische Bestimmungsmethode von Kupfer, Quecksilber und Nickel 103

Spitzy, H., H. Skrube und **F. S. Sadek,** Kritische Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Aktivkohlen zur analytischen Trennung des elementaren Jods von ionisiertem Jod. Mit 1 Textabbildung 110

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Farbwerke Hoechst AG., vorm. Meister Lucius & Brüning, Werk Naphthol-Chemie, Offenbach.

Benzoylgruppenbestimmung im Halbmikromaßstab.

Von

E. v. SCHIVIZHOFFEN und H. DANZ.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 24. Juni 1953.)

I. Einleitung.

Bei dem Bestreben der präparativen Chemie, durch Bestimmung von funktionellen Gruppen die Identität eines Stoffes oder seinen Reingehalt festzulegen, könnte die Benzoylgruppenbestimmung eine wesentliche Rolle spielen. Benzoylierte Verbindungen werden sehr häufig als Zwischen- oder Endprodukte hergestellt und oft wird man die Charakterisierung einer Verbindung durch Darstellung ihres benzoylierten Derivates erreichen.

Für die Makroanalyse von Benzoylkörpern sind mehrere Verfahren bekannt geworden. So verseifen R. u. H. MEYER[1] mit methanolischer Kalilauge unter Rückfluß und destillieren die freie Benzoesäure nach Ansäuern mit Mineralsäuren in eine Vorlage ab, in der sie acidimetrisch bestimmt wird. SCHARF[2] zieht das benzoesaure Natrium aus dem alkalisch gemachten eingeengten Destillat mit Alkohol aus und wägt es. Ein Verfahren zur Benzoylbestimmung ohne Destillation beschreibt VONGERICHTEN[3], der die benzoylierten Körper mit gestellter n Lauge und Methanol verseift und den Überschuß an Lauge im Verseifungsgefäß mit n Salzsäure zurücktitriert. Auch Natriumäthylatlösungen wurden zu Spaltungsversuchen bei benzoylierten Zuckern herangezogen, allerdings bisher nur in präparativem Maßstab. So verseift KUENY[4] mit Natriumäthylat bei Zimmertemperatur, SCHLUBACH und MOOG[5] durch 6stündiges Schütteln bei Zimmertemperatur und KILIANI und SAUTERMEISTER[6] durch $^3/_4$stündiges Kochen am Rückflußkühler.

Die drei älteren quantitativen Makroverfahren werden durch eine von KUHN und ROTH[7] entwickelte Mikromethode ergänzt, die auf demselben Prinzip beruht, das von R. u. H. MEYER angegeben wurde. Diese Mikromethode dürfte heute wohl die zumeist angewandte sein. Sie hat auch in das Standardwerk der org. Mikroanalyse von PREGL-ROTH[8] Eingang gefunden, wird aber zumeist zur Acetylgruppenbestimmung herangezogen. Eine Überprüfung dieses Verfahrens ergab: Die Verseifung, besonders der N-Benzoylverbindungen, geht unter Anwendung der gängigen

Mittel im allgemeinen schwieriger vonstatten als die der N-Acetylverbindungen. Es zeigte sich daher sehr bald, daß es unmöglich ist, mit einem einzigen Universalverseifungsmittel auszukommen und selbst bei Versuchen mit verschiedenen Verseifungsmitteln gelang es nicht, alle uns vorliegenden Verbindungen quantitativ zu spalten. Die zweite Hauptschwierigkeit lag im einwandfreien Erkennen des Punktes, an dem die Destillation der freien Benzoesäure abzubrechen ist. Hat man nämlich soviel Flüssigkeit abdestilliert und titriert, wie dem theoretischen Gehalt an Benzoyl entspricht, so lassen sich unter denselben Destillationsbedingungen weitere Mengen schwach saurer Flüssigkeit übertreiben, deren Titration dann einen viel zu hohen Benzoyl-Wert ergeben würde. Während sich Essigsäure mit Wasserdampf sehr rasch überdestillieren läßt, gelingt dies bei Benzoesäure nicht in demselben Maß. Dementsprechend wird sowohl das Destillationsvolumen größer, als auch die Destillationsdauer länger, als bei derselben Menge Essigsäure.

Die angegebenen Tatsachen machten Untersuchungen nötig, die zu einer glatten, leicht zu beherrschenden Benzoylbestimmungsmethode führen sollte.

II. Vorversuche.

Bei der Auswahl des wirksamsten Verseifungsmediums griffen wir zunächst zu etwa 4%iger Natriummethylatlösung. Aber schon bei Verwendung in dieser Konzentration wird Na-Methylat trotz Einleitens von N_2 durch die Kuhn-Rothsche Verseifungsapparatur teilweise zu ameisensaurem Natrium aufoxydiert, das bei der Destillation als Ameisensäure mit übergeht und zu hohe Benzoylwerte vortäuscht. Arbeitet man in niedrigerer Konzentration, so reicht seine Verseifungsgeschwindigkeit nicht aus.

Frischbereitetes Natriumäthylat etwas höherer Konzentration (etwa 6%ig) zeigt diesen Nachteil nicht, doch bewirkt es ebensowenig wie Methylat in kürzeren Zeiträumen eine quantitative Verseifung der Mehrzahl der untersuchten Verbindungen. Auch die übrigen hier angewendeten Verseifungsmedien, wie 33%ige Schwefelsäure, 5 n Natronlauge und Verseifung mit 50%iger NaOH-Lösung bei 150° C in der Burgess-Parr-Bombe sind nur für jeweils eine beschränkte Anzahl von Verbindungen brauchbar. Die Verseifungsgeschwindigkeit von 5 n Natronlauge und 6%igem Natriumäthylat läßt sich durch Zugabe eines Fünftels ihres Volumens an Pyridin wesentlich steigern.

Die quantitative Destillation reiner Benzoseäure gelingt ohne Schwierigkeiten. Aber auch hier konnten wir in jedem weiteren Destillat durch Titration Säurespuren nachweisen, die nicht aus der im Verseifungskölbchen befindlichen Schwefelsäure stammen können, da nach Zufügen von wenigen Tropfen Salzsäure, 2 Tr. Perhydrol und 1 ml 10%iger Bariumchloridlösung keinerlei Opalescenz oder Trübung zu beobachten

war. Bis zu dem Punkt, an dem die Benzoesäure quantitativ übergegangen war, fiel nach jeder Destillation der Verbrauch an gestellter Natronlauge konstant ab, doch nicht soweit, daß zuletzt kein Alkaliverbrauch mehr vorlag. Dieser wurde weit über den theoretischen Verbrauch verfolgt und ein Indicatorumschlag auf einen Tropfen konnte nicht erreicht werden. Die Endpunktsfindung läßt beim KUHN-ROTHschen Verfahren somit sehr zu wünschen übrig. Diese Autoren bedienen sich des Kniffes, immer kleiner werdende Portionen abzudestillieren und zu titrieren. Dieser Kniff ist allerdings nur bei der rasch überdestillierenden Essigsäure angebracht. Bei Benzoesäure führt er unweigerlich zu schlechten Resultaten, da für sie ein ungleich größeres Volumen an Destillat überzutreiben ist, um sie quantitativ in die Vorlage zu bringen. So mußten bei einer Einwaage von ungefähr 25 mg Benzoesäure etwa 200 ml Destillat in Portionen von 25 ml übergetrieben werden, bevor diese quantitativ nachgewiesen war. Das entspricht einem Zeitbedarf von 5 Std, wenn man für 25 ml Destillat 30 min Destillationsdauer zugrunde legt.

SCHMALL[9] macht in einer ausgezeichneten Veröffentlichung auf die Möglichkeit aufmerksam, organische Säuren aus wäßrigen Medien in einer einfachen Apparatur zu extrahieren und nach einem Verfahren, das in jüngster Zeit von FRITZ[10] bearbeitet wurde, mit wasserfreien Titrationsmitteln zu bestimmen. Schon die ersten Versuche über die Verwendung der wasserfreien Extraktion mit Chloroform und Titration der verseiften Benzoesäure mit 0,05 n Natriummethylatlösung brachten sehr gute Ergebnisse und nach Einarbeitung in die Verseifungs-, Extraktions- und Titrationstechnik wurde die Benzoylbestimmung in der unten beschriebenen Form ausgeführt.

Ihr Vorteil liegt in der mühelos auszuführenden quantitativen Extraktion der freien Benzoesäure und ihrer in dem wasserfreien Medium Chloroform-Dimethylformamid sehr genauen Titration mit 0,05 n Na-Methylatlösung gegen Thymolblau als Indicator. Ihr Nachteil dagegen liegt — und dieser haftet allen Benzoylbestimmungsmethoden an — in dem Fehlen einer universellen Verseifungsmethode. Die Vorversuche zur Auffindung des im Einzelfall geeigneten Verseifungsmittels sind sehr zeitraubend. Die Anwendung der Methode auf die Bestimmung von Acetylgruppen zeigt gegenüber der von WIESENBERGER[11] angegebenen keine Vorteile.

III. Apparatur.

Sie besteht aus drei Teilen: der Verseifungs-, der Extraktions- und der Titriereinrichtung, die unabhängig voneinander aufgestellt werden.

a) Zur Verseifung wird ein Schliffkölbchen von länglicher Form benutzt, auf das ein kurzer LIEBIG-Kühler aufgesetzt wird (Abb. 1, S. 84). Das Kölbchen taucht in ein Phosphorsäurebad ein.

b) Der Extraktionsapparat (Abb. 2) besteht aus einem oben erweiterten zylindrischen Gefäß, an das am unteren Ende eine zweifach gebogene Capillare angesetzt ist. Das unterste Viertel des schmalen Teils der zylindrischen Röhre ist mit Glaskugeln gefüllt. Von oben wird bis etwa in die Mitte des zylindrischen Teils ein Rührer mit drei im Abstand von 3 cm übereinander angebrachten Flügelpaaren eingeführt. Unter der durch einen Schliffhahn mit der Abflußcapillare verbundenen Ausflußspitze steht ein 200 ml fassender Erlenmeyer-Kolben.

c) Als Gerät zur Aufnahme der Natriummethylatlösung und zur Titration wird eine auf ein Zweilitergefäß aufgesetzte automatische Bürette verwendet

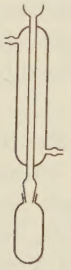


Abb. 1. Verseifungskölbchen, M 1:5.

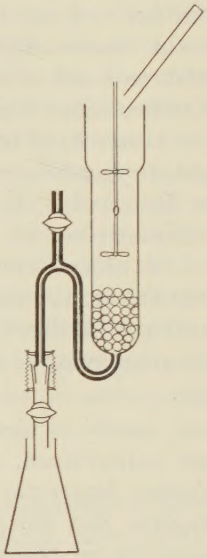


Abb. 2. Extraktionsapparat, M 1:5.

mit einem Fassungsvermögen von 10 ml und einer Unterteilung in 0,02 ml. Hinter dem Blasebalg ist ein mit Natronastbest gefülltes Röhrchen geschaltet, desgleichen an der Luftaustrittscapillare am oberen Ende der Bürette.

IV. Reagenzien.

a) Schwefelsäure 1:2.

b) 5 n Natronlauge.

c) Natriumäthylatlösung: Man löst beiläufig 2 g blankes Natrium unter Einleiten von Stickstoff in 100 ml absolutem Äthanol unter guter Außenkühlung. Die Lösung soll farblos sein und muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Ein hellbraunes Produkt ist zu verwerfen, da es bereits Säurespuren enthält.

d) 50%ige Kalilauge.

e) Säurefreies Pyridin.

f) Säurefreies Chloroform des Handels.

g) Kohlensäurefreies, frisch destilliertes Dimethylformamid (DMF).

h) 0,05 n Natriummethylatlösung: Man löst 1,5 g blankes Natriummetall unter äußerer Kühlung und Überleiten von Stickstoff in 125 ml wasserfreiem Methanol und fügt 750 ml Benzol zu. Vorratsgefäß und Bürette werden ebenfalls kräftig mit Stickstoff entlüftet, worauf die Natriummethylatlösung eingefüllt wird. Ihre Einstellung erfolgt durch Titration einer bekannten Einwaage von Benzoesäure, die ebenso wie später diejenige aus den Benzoylverbindungen im Extraktionsapparat extrahiert wurde.

i) Thymolblau-Indicator: 0,3%ige Lösung in Dimethylformamid.

V. Wahl des geeigneten Verseifungsmittels.

Ein Vorversuch im Reagensglas über den Grad der Löslichkeit in den angegebenen Verseifungsmitteln gibt keinen eindeutigen Aufschluß über den Grad der Verseifbarkeit in diesen, doch kann er bei Verwendung von Schwefelsäure (1:2) oder 5 n Natronlauge als grober Anhalt dienen. In letzterer darf beim Vorversuch natürlich kein Pyridin zugesetzt werden. Gibt der Reagensglasversuch keinen Anhalt über die Verseifbarkeit, so wird der Hauptversuch zunächst doppelt unter Verwendung von Schwefelsäure (1:2) angesetzt. Man verseift dann 4 und 6 Std und vergleicht die Werte. Gegebenenfalls muß zu einem anderen Verseifungsmittel gegriffen werden.

VI. Verseifung.

Die Einwaage von 50—100 mg bringt man mit einem Wägeröhrchen in das Verseifungskölbchen ein, fügt ein Siedesteinchen und aus einer Pipette je nach Wahl der Verseifungsart von der Schwefelsäure (1:2) 5 ml, von der 5 n Natronlauge 5 ml und 1 ml Pyridin oder von der Natriumäthylatlösung ebenfalls 5 ml und 1 ml Pyridin zu, setzt den Kühler auf und dichtet den Schliff mit konzentrierter Schwefelsäure. Das Kölbchen setzt man soweit in ein Phosphorsäurebad, daß Außen- und Innenniveau gleich sind. Das Bad wird nun bei Verwendung von Schwefelsäure oder Natronlauge auf 140—150° C gebracht, bei Verwendung von Natriumäthylat auf 110—120° C und wird bei diesen Temperaturen 5 Std belassen. Manche Substanzen gehen nur in dem Maß in Lösung, in dem sie verseift werden. Bei diesen zeigt ihre vollständige Lösung den Endpunkt der Verseifung an. Eine Dunkelfärbung des Kölbcheninhalts hat, sofern nicht Verharzung eintritt, keine Bedeutung. Sollte unter den angegebenen Bedingungen nur teilweise Verseifung eingetreten sein, so werden die Mengen des Verseifungsmittels und die Dauer der Erhitzung variiert. Nach Beendigung der Verseifung entfernt man das Heizbad und läßt den Kölbcheninhalt abkühlen.

Versagen die bisher beschriebenen Verseifungsmethoden, so sollte noch ein Spaltungsversuch mit 50%iger Kalilauge in der Burgess-Parr-Bombe unternommen werden. Dazu wird eine Einwaage von 50—100 mg in der Bombe mit 10 ml 50%iger Kalilauge bedeckt und nach gutem Verschließen die Bombe 10—15 Std in einem Trockenschrank bei etwa 150° C gehalten. Die Aufarbeitung geschieht wie bei den übrigen Verseifungsverfahren.

VII. Extraktion.

Nach Schließen des unteren und Öffnen des oberen Hahnes des Extraktionsapparates füllt man in diesen soviel von 75 ml Chloroform ein, daß es etwa 3 cm über den Glaskugeln steht und schließt sodann auch den oberen Hahn. Bei Verwendung der alkalischen Verseifungsmedien säuert man nun den Kölbcheninhalt mit Schwefelsäure (1:2) gut an, kühlt ab, überführt ihn vorsichtig in den Extraktionsapparat und spült das Kölbchen und den Kühler, in dem noch hochsublimierte Benzoesäure festsitzen kann, mit stark verdünnter Natronlauge gut in den Extraktionsapparat aus und überprüft nochmals die saure Reaktion. Den Inhalt der Burgess-Parr-Bombe säuert man erst nach Überführung in den Extraktionsapparat an. Dieser soll nun bis an die Grenze zwischen schmalem und erweitertem Teil oder höchstens 2 cm darüber mit Flüssigkeit gefüllt sein. Nach Einführen des Rührers und Anbringen des Tropftrichters wird dieser mit dem restlichen Chloroform gefüllt. Der Rührer wird soweit eingeführt, daß er mit seinem unteren Ende etwas über der Trennungsschicht zwischen saurer Phase und Chloroform steht. Durch Öffnen der Hähne am Tropftrichter und der Ausflußspitze wird nun das Chloroform mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 Tropfen/sec in den

Tabelle 1. *Übersicht über die untersuchten Verbindungen.*

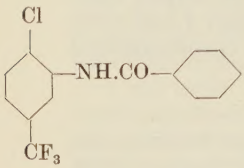
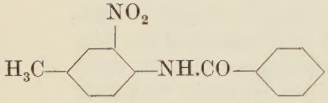
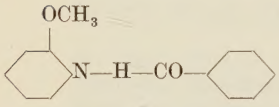
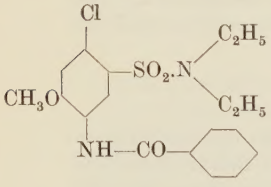
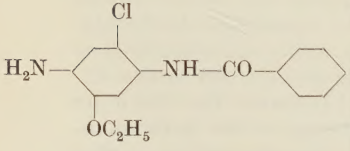
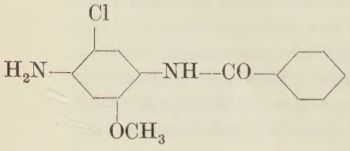
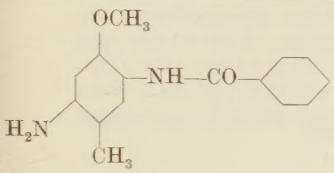
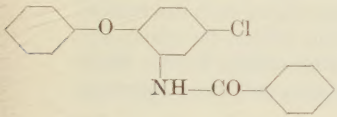
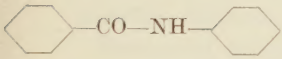
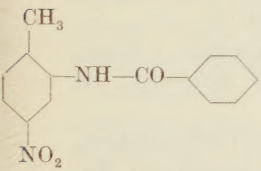
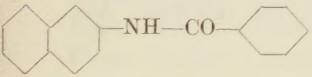
Verbindung	Molekulargewicht	Verseifungsdauer Std	Verseifungstemperatur °C	Einwaage g	Verbrauch ml	Prozent Benzoyl ber.	Prozent Benzoyl gef.	Verseifungsmittel
	299,5	4	120	0,0830	5,58	35,1	35,3	5 ml 5 n NaOH-Lsg., 1 ml Pyridin
,,	299,5	4	120	0,0741	4,99	35,1	35,3	5 ml 5 n NaOH-Lsg., 1 ml Pyridin
,,	299,5	4	120	0,0737	4,95	35,1	35,3	5 ml Natriumäthylat, 1 ml Pyridin
	256,1	5	150	0,0708	5,68	41,05	41,1	5 ml Schwefelsäure (1:2)
	227,1	5	140	0,0795	7,05	46,27	46,3	5 ml Natriumäthylat, 1 ml Pyridin
	396,7	5	120	0,0582	2,91	26,49	26,30	5 ml 5 n NaOH-Lsg., 1 ml Pyridin
	290,6	6	120	0,0650	4,49	36,16	36,20	5 ml Schwefelsäure (1:2)
	276,5	5	120	0,0664	4,78	38,10	37,80	5 ml Schwefelsäure (1:2)

Tabelle 1. Fortsetzung.

Verbindung	Molekulargewicht	Verseifungsdauer Std	Verseifungstemperatur °C	Einwaage g	Verbrauch ml	Prozent Benzoyl ber.	Prozent Benzoyl gef.	Verseifungsmittel
	256,1	5	120	0,0605	4,72	41,05	41,00	5 ml Schwefelsäure(1:2)
	323,65	2	110	0,0685	4,66	32,48	32,80	5 ml Natriumäthylat, 1 ml Pyridin
	197,0	4	130	0,1107	12,12	53,35	53,00	12 ml 5 n NaOH-Lsg., 1 ml Pyridin
	257,15	3	160	0,0662	6,06	40,87	40,7	5 ml Schwefelsäure(1:2)
	247,0	10	150	0,0982	7,92	42,5	42,5	10 ml 50%-ige Kalilge. i. BURGESS-PARR-Bbe.
,,	247,0	12	150	0,0749	6,12	42,5	42,8	5 ml Schwefelsäure(1:2)

Extraktionsapparat bzw. den ERLENMEYER-Kolben abgelassen und der Rührer gleich so rasch in Bewegung versetzt, daß die beiden Phasen über den Glaskugeln gut durchmischt und die oberen Kugeln nicht bis an den Rührer hochgerissen werden. Hat sich der Tropftrichter geleert, stellt man den Rührer ab und läßt das Chloroform so weit mit der bisherigen Geschwindigkeit abtropfen, daß die Trennungsschicht etwa 1 cm über dem Ansatz der Capillare steht.

Man schließt den Hahn an der Ausflußspitze, gibt aus einer Pipette nochmals 2 ml Chloroform in den Extraktionsapparat und läßt dieses wieder tropfenweise in den ERLENMEYER-Kolben ab, bis die Trennungsschicht zwischen den flüssigen Phasen gerade eben die unterste Kugel passiert hat. Sollten die ersten Anteile des Chloroforms zunächst leicht trüb aus der Ausflußspitze abtropfen, so wartet man ab, bis es klar nachkommt und gießt den trüben Anteil nach Auswechseln des ERLENMEYER-Kolbens in den Tropftrichter zum neuerlichen Durchgang zurück.

Es wurde die Erfahrung gemacht, daß die von mitgerissenem Wasser verursachte Trübung keine Mineralsäure enthält und das Titrationsergebnis kaum beeinflußt.

VIII. Titration.

Die Ausflußspitze wird mit 10 ml DMF rasch abgespült und der Kolben sofort zur Bürette gebracht. Dort leitet man nach Aufsetzen eines mit Titrieröffnung und Gaseinleitungsrohr versehenen Stopfens einen kräftigen Stickstoffstrom ein und verdrängt so die bei der Titration störende Kohlensäure. Nach 10 min fügt man 6 Tr. des Thymolblauindicators zu und titriert mit der gestellten 0,05 n Na-Methylatlösung unter weiterem Einleiten von Stickstoff von Gelb auf Blau. Kurz vor dem Endpunkt färbt sich die Lösung etwas dunkler, meist grünlich, und schlägt am Endpunkt auf 1 Tr. nach Blau um.

Anmerkung. Bei Vorliegen von benzoylierten Verbindungen, die eine Sulfonamidgruppe tragen, kann unter Umständen außer der Benzoesäure auch das Sulfonamid extrahiert und titriert werden. Häufig wird sich dann infolge der schwachen Acidität der Sulfonamidgruppe der Indicatorumschlag sehr ziehen. Solche Stoffe löst man besser in n-Butylamin und titriert sie wasserfrei mit 0,1 n Natriummethylatlösung und Azoviolett als Indicator.

IX. Berechnung.

$$\text{Prozent Benzoyl} = \frac{V \cdot f \cdot 105{,}1}{200 \cdot E}\,; \quad \text{Prozent } RG = \frac{V \cdot f \cdot M}{200 \cdot E}$$

Es bedeuten: V Verbrauch an Natriummethylatlösung in Milliliter; f Faktor der 0,05 Natriummethylatlösung; E Einwaage in Gramm; M Molgewicht der Untersuchungssubstanz; RG Reingehalt.

Tab. 1 enthält eine Übersicht über die untersuchten Verbindungen. Die erzielte Analysengenauigkeit ist befriedigend. Die maximalen Abweichungen vom Sollwert betragen etwa $\pm 0{,}35\%$, die mittleren Abweichungen etwa $\pm 0{,}2\%$.

Literatur.

[1] Meyer, R., u. H. Meyer: Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2965 (1895). — Meyer, R., u. E. Hartmann: Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 3956 (1905). — [2] Scharf: Diss. Leipzig, 1903, S. 29. — [3] Vongerichten, E.: Liebigs Ann. Chem. **294**, 215 (1896). — Lockemann, G., u. O. Liesche: Liebigs Ann. Chem. **342**, 42 (1905). — [4] Kueny: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **14**, 341 (1890). — [5] Schlubach, H. H., u. K. Moog: Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1961 (1923). — [6] Kiliani, H., u. A. Sautermeister: Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4296 (1907). — [7] Kuhn, R., u. H. Roth: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933). — [8] Pregl-Roth: „Quantitative organische Mikroanalyse", 6. Aufl., S. 239. — [9] Schmall, M., C. W. Pifer and M. G. Wollish: Analyt. Chemistry **24**, 1446 (1952). — [10] Fritz, J. S.: Analyt. Chemistry **24**, 306 (1952); vgl. diese Z. **138**, 58 (1953). — [11] Wiesenberger, E.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **30**, 241 (1942).

Dr. E. v. Schivizhoffen, Farbwerke Hoechst A.-G.,
Werk Naphthol-Chemie, Analyt. Labor., Offenbach a. Main, Mainstr. 169.

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Humboldt-Universität Berlin.

Zur papierchromatographischen Trennung von Digitoxin und Gitoxin.

Vorläufige Mitteilung.

Von

CHRISTINA GÜNZEL und F. WEISS.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 24. Juli 1953.)

Bei der Papierchromatographie der Digitalisglykoside treten infolge der begrenzten Wasserlöslichkeit dieser Stoffe Schwierigkeiten auf, die jedoch überwunden werden können durch Abweichen von der konventionellen Methode, welche Wasser als stationäre Phase vorsieht.

Besonders bewährt hat sich nach entsprechenden Vorversuchen die sogenannte „Umkehrphasenchromatographie" auf mit Silicon behandeltem Papier in Anlehnung an die von T. H. KRITCHEVSKY und A. TISELIUS[1] für Steroide angegebene Arbeitsweise.

Lösungsmittel. Von den verschiedenen hierzu angewendeten Lösungsmittelgemischen hat sich ein Gemisch aus Chloroform, Methanol und Wasser 100 : 100 : 60 ml am zweckmäßigsten erwiesen, wobei die sich absetzende überwiegend aus Chloroform bestehende Schicht als stationäre Phase dient, während die wäßrig-alkoholische Flüssigkeit als mobile Phase fungiert („Umkehrphasen").

Imprägniermittel. Um die Aufnahmebereitschaft für die nichtpolare Phase zu gewährleisten, wird das Papier zweckmäßig vor dem Chromatographieren hydrophobiert. Hierzu eignen sich die Silicon-Imprägniermittel Wacker WS 60* sowie das seit kurzem erhältliche Aquatex 4040**.

Papier. Die günstigsten Ergebnisse wurden erzielt mit den Papiersorten Schleicher u. Schüll 2043a M, Schleicher u. Schüll 2043b, Schleicher u. Schüll 2043a*** und WF 1****. Bemerkenswert erscheint, daß auch mit Silicon behandeltes gewöhnliches Filtrierpapier von harter und glatter Beschaffenheit für Grobversuche brauchbare Ergebnisse liefert.

Reagens. Als solches erwies sich eine Mischung aus 3 Tropfen Anisaldehyd, 6 Tropfen Schwefelsäure (D 1,8) und 10 ml Eisessig am

* Dr. Alexander Wacker, Gesellschaft für elektrochem. Ind. GmbH, München.
** VEB Siliconchemie, Radebeul-Dresden.
*** Carl Schleicher u. Schüll, Dassel, Krs. Einbeck.
**** DHZ Zellstoff und Papier, Karl-Marx-Stadt.

geeignetsten, die ursprünglich im wesentlichen zum Nachweis für Steroidhormone vorgesehen war[2]. Das Reagens gibt sowohl mit Digitoxin als auch mit Gitoxin im weißen sowie im filtrierten ultravioletten Licht sichtbare und vor allem lange Zeit haltbare Färbungen (Tab. 1).

Tabelle 1.

	weißes Licht	Empfindlichkeit	UV-Licht	Empfindlichkeit
Digitoxin	blau bis blaugrün	3 μg	dkl.-violett	8 μg
Gitoxin	blau bis blaugrün	3 μg	hellblau	0,4 μg

Verwendet wurden Digitoxin und Gitoxin „Merck" sowie Folia Digitalis titrata „Ysat".

Ergebnis. Die beschriebene Methode liefert mit je 10 μg Glykosid bzw. der etwa entsprechenden Drogenmenge bei einer Raumtemperatur bis zu 22° C die in Tab. 2 zusammengestellten Ergebnisse (Di = Digitoxin. Gi = Gitoxin):

Zur papierchromatographischen Trennung von Glykosiden der Digitalisgruppe liegen bereits Beiträge vor[3]. Für die obengenannten Papiersorten lieferte jedoch die von uns angewendete Umkehrphasenchromatographie die zuverlässigsten Ergebnisse. Die Siliconbehandlung hat keinerlei nachteiligen Einfluß auf irgendwelche zur Anwendung kommenden Reagenzien, im Gegensatz zu formamidfeuchtem Papier, welches nach unseren vielseitigen Versuchen die Zahl der möglichen Nachweisreagenzien auf das wenig empfindliche, auf Gitoxin kaum ansprechende m-Dinitrobenzol beschränkt.

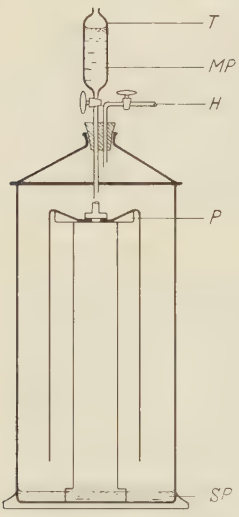


Abb. 1. Chromatographierungs-Apparatur nach W. Lang.

Das Anisaldehydreagens eignet sich, wie aus der Tab. 1 ersichtlich ist, auch zum Nachweis recht *geringer* Glykosidmengen, so daß eine Prüfung von Digitoxinzubereitungen (z. B. Tabletten) auf Gitoxin ohne weiteres möglich ist, zumal das genügend weite Auseinanderliegen der beiden Glykosidzonen das Arbeiten mit größeren Substanzmengen erlaubt. Hierzu ist zu bemerken, daß gerade hierbei, wo es hauptsächlich auf den Nachweis geringer *Gitoxin*mengen ankommt, der Zusatz von Anisaldehyd unterbleiben kann, da die Fluorescenz der Gitoxinzone mit dem Gemisch Schwefelsäure-Eisessig eher intensiver ist als mit Anisaldehyd-Schwefelsäure-Eisessig. Im weißen Licht sind allerdings die mit Schwefelsäure-Eisessig auftretenden Färbungen weniger deutlich.

Experimenteller Teil.

Hydrophobieren des Papiers. Das Papier (30 × 300 mm) wird durch eine 5%ige Lösung eines der angegebenen Siliconpräparate in Cyclohexan oder Benzol gezogen, zwischen gewöhnlichem Filtrierpapier abgepreßt und 1 Std bei 110° C getrocknet.

Chromatographierung. Das Chromatographieren erfolgt in einer von LANG[4] vorgeschlagenen Apparatur (s. Abb. 1). Das hydrophobierte Papier wird nach Auftragen des Untersuchungsmaterials über Nacht (16 Std) in den Zylinder gehängt zwecks Sättigung mit der auf dem Boden des Gefäßes befindlichen z. T. in Dampfform übergehenden stationären Phase (SP). Die wäßrigalkoholische mobile Phase (MP) gelangt am nächsten Morgen mit Hilfe des Trichters (T) nach dem Öffnen

Tabelle 2.

Papier	W S 60				Aquatex 4040			
	R_f Di	Abw.*	R_f Gi	Abw.	R_f Di	Abw.	R_f Gi	Abw.
				Reinglykoside				
2043a M	0,68	±0,05	0,84	±0,05	0,66	±0,02	0,81	±0,02
2043b	0,66	±0,05	0,82	±0,03	—	—	—	—
2043a	0,53 bis 0,80	**	0,73 bis 0,89	**	0,72	±0,03	0,86	±0,02
WF 1	0,68	±0,10	0,84	±0,06	0,70	±0,04	0,85	±0,02
				*Droge (wässr. Auszug)***				
2043a M	0,69	±0,05	0,86	±0,03	0,64	±0,02	0,84	±0,02
2043b	0,76	±0,03	0,88	±0,02	—	—	—	—
2043a	0,74	±0,02	0,89	±0,02	0,75	±,002	0,89	±0,01
WF 1	0,68	±0,02	0,86	±0,03	0,76	±0,02	0,90	±0,02

* Die beobachteten Abweichungen verliefen stets in gleicher Richtung und sind im wesentlichen nicht temperaturbedingt.

** Hierzu können genaue Angaben nicht gemacht werden, da trotz stets einwandfreier Trennung der beiden Glykoside bisher ungeklärte Schwankungen der R_f-Werte auftraten.

*** Beim Verarbeiten von Drogenauszügen ist trotz der eindeutigen R_f-Werte die Trennung der Glykoside zweckmäßig im filtrierten UV-Licht zu überprüfen.

des Entlüftungshahnes (*H*) in die als Lösungsmitteltrog dienende PETRI-Schale (*P*). Nach beendeter Entwicklung wird das Papier 15 min bei 110° C getrocknet, anschließend mit dem Reagens besprüht und abermals 2 min auf 110° C erhitzt (Trockenschrank). Hierbei treten deutliche Färbungen der einzelnen Glykosidzonen in der oben beschriebenen Weise auf*.

* Den Firmen E. Merck, Darmstadt; Schleicher u. Schüll, Dassel Krs. Einbeck; A. Wacker, München; Silikonchemie, Radebeul-Dresden wird für die Überlassung von Material für diese Arbeit auch an dieser Stelle gedankt.

Zusammenfassung.

Eine zuverlässige Trennung von Digitoxin und Gitoxin gelingt mit Hilfe der sogenannten „Umkehrphasenchromatographie" auf mit Silicon behandeltem Papier. Untersucht wurden Reinglykoside sowie wäßrige Drogenauszüge. Der Nachweis der Glykoside erfolgt mit Anisaldehyd-Schwefelsäure-Eisessig bzw. Schwefelsäure-Eisessig.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Literatur.

[1] Kritchevsky, T. H., und A. Tiselius: Science (New York) **114**, 299 (1951). — [2] Miescher, K.: Helv. chim. Acta **29**, 743 (1946). — Neher, R., u. A. Wettstein: Helv. chim. Acta **34**, 2278 (1951). — [3] Vgl. u. a. Svendsen, A. B., u. K. B. Jensen: Pharmac. Acta Helvetiae **25**, 241 (1950). — Jaminet, F.: J. Pharmac. Belgique (NS) **5**, 297 (1950); **6**, 90 (1951); vgl. diese Z. **135**, 286 (1952). — Hassall, C. H., and S. L. Martin: J. chem. Soc. (London) **1951**, 2766. — Schindler, O., u. T. Reichstein: Helv. chim. Acta **34**, 108 (1951). — Habermann, E., W. Müller u. A. Schreglmann: Arzneimittel-Forsch. **3**, 30 (1953). — Vastagh, G., u. J. Tuzson: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **92**, 88 (1953). — [4] Lang, W.: Dtsch. Apotheker-Ztg. **91**, 125 (1951).

Ch. Günzel, Pharmazeut. Inst. d. Humboldt-Universität, Berlin-Weißensee, Goethestr. 16/17.

Aus der Chemischen Abteilung des Balneologischen Institutes bei der Universität München (Vorstand: Prof. Dr. S. W. Souci).

Die Verwendung der Papierchromatographie zur Aluminiumbestimmung in Mineralwässern.

Von

K.-E. Quentin*.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 16. Juli 1953.)

In den Mineralwässern bildet das Hydrogencarbonat-Ion (HCO_3^-) einen der häufigsten und meist in größeren Mengen vorhandenen Bestandteile. Die *Schwerlöslichkeit des Aluminiumhydrogencarbonats* schließt schon von vornherein die Anwesenheit höherer Aluminiumgehalte in solchen Wässern aus. Hinzu kommt ferner, daß Aluminium hauptsächlich in Form von schwerlöslichen Silicaten vorliegt. Diese Umstände bringen es mit sich, daß im Gegensatz zu der weiten Verbreitung des Elementes in der Erdrinde, die 7,5% Aluminium enthält[1], in den zur Erdoberfläche

* Frl. Hannelore Merten möchte ich auch an dieser Stelle für ihre unermüdliche Mitarbeit danken.

strömenden Quellen nur mit sehr geringen Aluminiummengen zu rechnen ist. Allgemein übersteigt der *Aluminiumgehalt der Wässer* nach chemisch-statistischen Erhebungen in seltenen Fällen den Wert von 1 mg/kg[2]. Unter die Ausnahmen fallen Wässer, deren Hydrogencarbonat- bzw. auch Hydrogenphosphatgehalt nicht nennenswert ist. Dieser „Quelltyp" kann unter Umständen Aluminiummengen aufweisen, die den Namen „*Aluminium-Sulfat-* bzw. *Aluminium-Chlorid-Wässer*" (ehemals als Alaunquellen bezeichnet) rechtfertigen[3]. Hierzu zählen beispielsweise die Quelle am Kap der guten Hoffnung mit 836 mg kg Aluminium-Ion[4] und die Quelle von St. Orsola mit 301 mg/kg Aluminium-Ion[5]. Ältere Angaben über hohe Aluminiumgehalte der Wässer sind aber mit Vorsicht aufzunehmen, da die Art der Aufarbeitung der Proben und die Verwendung von Glas- oder Platingeräten im Analysengang von größter Bedeutung für die Richtigkeit der gewichtsanalytisch ermittelten Werte sein können.

Nachweis und Bestimmung des Aluminiums.

Für den *qualitativen* Nachweis sehr kleiner Aluminiummengen eignen sich die üblichen *Fällungsreaktionen* wenig. Hingegen sind von wesentlicher Bedeutung einige *Farbreaktionen*, die auf der Farblackbildung des Aluminium-Ions mit verschiedenen Hydroxylgruppen bestimmter organischer Verbindungen im p_H-Bereich von etwa 4—9 beruhen. Zu den wichtigsten zählen die Reaktionen mit Alizarin, Alizarin S, Purpurin, Chinalizarin, Aurintricarbonsäure (Aluminon), Eriochromcyanin R und Hämatoxylin. Häufige Anwendung findet ferner der Nachweis des Aluminiums durch die *gelbgrüne Fluorescenz* mit Morin. Auch über die Möglichkeiten einer Bestimmung auf *spektralanalytischem Wege* liegt eine Reihe von Arbeiten vor[6].

Die *quantitative* Aluminiumbestimmung wurde früher in Mineralwässern gewichtsanalytisch nach dem Verfahren von Fresenius[7] durchgeführt. Die geringen Gehalte machten allerdings die Aufarbeitung großer Wassermengen erforderlich, wobei verschiedene Fehlerquellen in Betracht gezogen werden mußten. Später ging man dazu über, quantitative Bestimmungsverfahren chemischer Art hauptsächlich auf obigen Farbreaktionen aufzubauen. Die meisten dieser Farbstoffe ergeben aber nicht nur mit Aluminium sondern auch mit einigen anderen Ionen eine Färbung. Die Beseitigung solcher Störungen führt zu Schwierigkeiten bei der Bestimmung kleiner Aluminiummengen insbesondere neben größeren Anteilen störender Ionen. In Mineralwässern gelangen störende *Anionen* durch eine Ausfällung des Aluminiumhydroxyds in das Filtrat. Es ergibt sich aber dann noch die Notwendigkeit der Abtrennung des Aluminiums von mitgefällten *Kationen*. Bei der üblichen Ammoniakfällung in Gegenwart von Ammoniumsalzen wird Aluminium

quantitativ von den Alkalien, Erdalkalien und Magnesium getrennt. Dagegen können unter Umständen noch Mangan, Nickel, Zink, Kobalt, Kupfer und Eisen in der Aluminiumfällung vorhanden sein[8]. Bei sehr geringen Aluminiummengen ist es sogar zweckmäßig, vor der Fällung etwas Eisensalz zuzugeben, wenn es sich nicht schon in der Lösung befindet. Diese Zugabe erfolgt, weil das Aluminiumhydroxyd durch gleichzeitige Adsorption an Eisenhydroxyd mit größerer Sicherheit ausgefällt wird[9]. Nach Ammoniakfällung und Lösen des Niederschlages mit Salzsäure erschien es daher vorteilhaft, für die weitere Abtrennung des Aluminiums, seinen Nachweis und seine quantitative Bestimmung die *Eignung der Papierchromatographie* zu untersuchen.

Experimenteller Teil.

1. Versuche zum qualitativen Nachweis des Aluminiums.

Bei den folgenden Versuchen wurde die Methodik der aufsteigenden Papierchromatographie auf Streifen von 2,5 cm Breite und etwa 30 cm Länge (Papiersorte Schleicher u. Schüll 2043b) benutzt, die sich bereits in früheren Untersuchungen für die Trennung anorganischer Ionen im Mineralwasser als vorteilhaft erwiesen hatte[10]. Das Papier war aluminiumfrei. Die verwendete *Standard-Aluminiumlösung* enthielt 16,809 g im Liter $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (für Analyse, Riedel-de Haën) und war mit Salzsäure schwach angesäuert. Der Gehalt entspricht 10 μg Al in 0,01 ml.

Auf die Startlinien der Papierstreifen wurden verschiedene Aluminiummengen zur Überprüfung der Empfindlichkeit aufgebracht. Die Entwicklung erfolgte in geschlossenen Glaströgen über einen Zeitraum von 4 Std beginnend 1 Std nach Einstellen der Lösungsmittel.

Für die Sichtbarmachung des Aluminiums auf den getrockneten Streifen nach beendeter Entwicklung eigneten sich von den angegebenen Reagenzien am besten *Aluminon* und *Morin*. Das Besprühen mit Aluminon hat den großen Vorteil, daß bei einer anschließenden Einwirkung von Ammoniakdämpfen der Papierstreifen an sich weitgehend entfärbt wird und somit der rote Aluminiumfleck sehr deutlich hervortritt. Die noch auf dem Papier nachweisbare Menge betrug ohne chromatographische Entwicklung beim Tüpfeln 0,05 μg Al^{3+}, nach Entwicklung des Chromatogramms 0,1 μg Al^{3+}. Nach Besprühen mit gesättigter methylalkoholischer Morinlösung und anschließender Behandlung mit 2 n Essigsäure konnten unter der Quarzlampe noch 0,01 μg Al^{3+} nachgewiesen werden[12].

Die Färbung verschiedener Schwermetalle und der Erdalkalien mit Aluminon wird durch eine Besprühung mit Ammoniak-Ammoniumcarbonatlösung im Verhältnis 1:1[11] vor der Sichtbarmachung des Aluminiums mit Aluminon verhindert. Dagegen läßt sich die Färbung des Eisens, das häufig in den Mineralwässern vorhanden ist, kaum durch die

Aufarbeitung und nicht durch eine Besprühung mit Ammoniak-Ammoniumcarbonatlösung beseitigen. Unter Umständen können auch größere Mengen von Kupfer, Mangan, Zink, Kobalt und Nickel rotviolette Färbungen mit Aluminon hervorrufen[13].

Die weiteren Versuche mußten sich daher vor allem darauf richten, durch eine papierchromatographische Entwicklung das Aluminium quantitativ vom Eisen zu trennen. Die hierfür ausgewählte Entwicklungsflüssigkeit sollte dann noch auf die Abtrennungsmöglichkeit hinsichtlich der anderen Schwermetalle geprüft werden. Über die auf ihre spezielle Eignung untersuchten Lösungsmittel gibt die nachstehende Tabelle Auskunft.

Tabelle 1. *R_f-Werte von Aluminium und Eisen nach papierchromatographischer Entwicklung mit verschiedenen Lösungsmitteln.*

Lfd. Nr	Entwicklungsflüssigkeiten* Vol %	Zur Herstellung der Atmosphäre benutzte Gemische* Vol %	Entwicklungszeiten Std.	Steighöhen der Lösungsmittel cm	Aluminium, R_f-Werte	Eisen, R_f-Werte
1	92 Aceton 8 Salzsäure[14]	—	5	20	0	1
2	50 Aceton 50 Benzol[15]	—	4	14	0	1
3	99,9 Aceton 0,1 Salzsäure[15]		4	17	0	getrennt bei 0 u. 1
4	99,9 Aceton 0,1 Toluol[15]	–	4	14	0	0
5	99,8 Aceton 0,1 Ameisensäure 0,1 Toluol[15]	—	4	23	0	1
6	87 Aceton 8 Salzsäure 5 Wasser[16]	—	5	15	0	1
7	45 Aceton 45 Äthylacetat 5 Wasser 5 Salzsäure[17]	—	5	21	0	1
8	Äther gesättigt mit n-Salzsäure[18]		5,5	7,7	0	0
9	80 Butanol 20 Salzsäure[19]	–	5	14	0	1
10	80 Butanol 20 n-Salzsäure	—	4	14,5	0	1

* Alle verwendeten Reagenzien waren entweder p. a. oder wurden durch Destillation gereinigt. Unter *Salzsäure* ist die konzentrierte Säure (D 1,19) zu verstehen.

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

Lfd. Nr.	Entwicklungsflüssigkeiten* Vol%	Zur Herstellung der Atmosphäre benutzte Gemische* Vol %	Entwicklungszeiten Std	Steighöhen der Lösungsmittel cm	Aluminium, R_f-Werte	Eisen, R_f-Werte
11	Butanol gesättigt mit 1,5 n-Salpetersäure[20]	—	4	12,5	Schwanzbildung	0
12	99 Butanol 1 Aceton[15]	—	4	11	Schwanzbildung	1
13	90 Eisessig 10 Wasser[21]	—	5	13	Schwanzbildung	0,77
14	75 Eisessig 25 Methanol[16]	—	5	16	Schwanzbildung	0,72
15	Methanol[21]	—	5	20	Schwanzbildung	1
16	60 Propanol 10 Benzol 30 Salzsäure[15]	—	5	8	0	1
17	94 Propanol 1 Methanol 5 Salzsäure[15]	—	6	9	Schwanzbildung	getrennt bei 0 u. 1
18	60 Amylalkohol 10 Benzol 30 Salzsäure[15]	—	6	9	0	1
19	6,5 n-Ameisensäure[22]	—	3	14,5	1	1
20	n-Butanol	n-Salzsäure	5	12.5	0	0
21	95 Aceton 5 Salzsäure	75 Aceton 25 Benzol	4	14	0	1
22	95 Aceton 5 Salzsäure	Benzol	5	17	0	1
23	Organische Phase der Ausschüttelung von: Collidin und 0,4 n Salpetersäure[23] (1:1)	Wäßrige Phase der Entwicklgs.-flüssigkeit	5	11	getrennt bei 0 u. 0,45	0

* Alle verwendeten Reagenzien waren entweder p. a. oder wurden durch Destillation gereinigt. Unter *Salzsäure* ist die konzentrierte Säure (D 1,19) zu verwenden.

Aus der Tab. 1 geht hervor, daß bei Verwendung bestimmter Lösungsmittel Aluminium und Eisen quantitativ getrennt werden. Die Entwicklungsflüssigkeiten mit ihren günstigen R_f-Werten von 0 für Aluminium und von 1 für Eisen wurden gerade im Hinblick auf ihre besondere Eignung für eine Aluminiumbestimmung in Mineralwässern nochmals miteinander verglichen. Ebenso war es notwendig, verschiedene

Papiersorten zu berücksichtigen. Von den Papiersorten Schleicher u. Schüll 2043 b, 2043 b Gl, 2043 b M, 2040 b, 2045 b, 589 g, 1102 sowie WHATMAN 1 u. 4 wurde auf Grund der Versuche dem Papier 2040 b der Vorzug gegeben. Unter den Lösungsmitteln ergab die Mischung Nr. 7 die beste Abgrenzung und Farbintensität des Aluminiumfleckens. Die Untersuchungen hatten nämlich gezeigt, daß die Sichtbarmachung des Aluminiums, die Ausdehnung des roten Fleckens und die Entfärbung des Aluminons auf dem übrigen Teil des Papierstreifens sowohl vom Lösungsmittel als auch von der Papiersorte abhängig sind. Mit der Entwicklungsflüssigkeit Nr. 7 wurden ferner R_f-Werte weiterer Schwermetalle sowie zur Vervollständigung der Übersicht auch die der Erdalkalien und des Magnesiums bestimmt.

Die erhaltenen R_f Werte bestätigen die Notwendigkeit einer Abtrennung der Erdalkalien und des Magnesiums vor der Aluminiumbestimmung.

Eine weitere Schwierigkeit der Aluminiumbestimmung in Mineralwässern ergibt sich aus der Möglichkeit, daß beim Eindampfen unlösliches Aluminiumsilicat gebildet werden kann. Vergleichsversuche mit künstlichen Mineralwässern unter Aluminiumzusatz zeigten allerdings, daß es für einen *qualitativen* Nachweis des Aluminiums meist genügt, eine entsprechende Wassermenge in einer Platinschale salzsauer einzudampfen, anschließend das Aluminium nach Zugabe von Ammoniumchlorid gemeinsam mit dem Eisen auszufällen, den Niederschlag wiederum mit Salzsäure vom Filter zu lösen, einen Anteil der Lösung papierchromatographisch zu entwickeln und das Aluminium mit Aluminon

Tabelle 2. *R_f-Werte verschiedener Schwermetalle, der Erdalkalien und des Magnesiums nach papierchromatographischer Entwicklung mit dem Lösungsmittel Nr. 7 (vgl. Tab. 1).*

Entwicklungszeit Std	R_f-Werte								
	Cu^{2+}	Ni^{2+}*	Co^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}
5	0,85	0	0,69	0,90	0,67	0,15	0	0	0

* Die spezifische Färbung von Nickel mit Dimethylglyoxim erlaubt es, die Anwesenheit dieses Elementes zu überprüfen. Die Vortäuschung eines Aluminiumgehaltes infolge der gleichen R_f-Werte kann somit ausgeschaltet werden.

oder Morin sichtbar zu machen. Für die Entnahme und Aufbewahrung von Wasserproben sowohl zur qualitativen als auch zur späteren quantitativen Aluminiumbestimmung empfiehlt sich die Verwendung von Kunststoffflaschen*.

2. Halbquantitative Bestimmung des Aluminiums.

Nach Aufarbeitung der Wasserprobe (Verfahren siehe unter Arbeitsvorschrift) und papierchromatographischer Entwicklung läßt sich die

* Zum Beispiel Flaschen der Fa. Kautex, Hangelar b. Hannover.

Aluminiummenge aus Fleckengröße und Farbintensität im Vergleich mit Leitchromatogrammen abschätzen. Diese Leitchromatogramme enthalten zweckmäßigerweise 0,1 μg, 1 μg, 3 μg und 5 μg Aluminium und sollen in gleicher Art und zu gleicher Zeit wie die Chromatogramme mit den unbekannten Aluminiummengen entwickelt werden.

Versuche zur quantitativen Bestimmung durch Auswertung der roten Aluminiumflecke nach Besprühen mit Aluminon scheiterten an der unterschiedlichen Färbung des Papierstreifens ober- und unterhalb des eigentlichen Farbfleckes.

3. Quantitative Bestimmung des Aluminiums im lichtelektrischen Colorimeter.

a) Vorbereitung der Proben. Im Gegensatz zu der früher ausgearbeiteten Bestimmung der Borsäure[10] ist bei der Aluminiumbestimmung zunächst eine Aufarbeitung des Mineralwassers, wie bereits dargelegt, erforderlich. Zur Vereinfachung dieser Vorbereitung wurde versucht, aus dem salzsauren Abdampfrückstand eines Mineralwassers nach Trocknung und Überführung in eine Mikro-Soxhlet-Apparatur durch eine 3stündige Alkoholextraktion das Aluminium herauszulösen[24]. Bei den nachfolgenden papierchromatographischen Versuchen fand sich aber Aluminium sowohl im Extrakt als auch im Rückstand, der nach Lösen in verdünnter Salzsäure ebenfalls einer papierchromatographischen Entwicklung unterzogen wurde. Nach verschiedenen Versuchen erwies sich die Fällung des Aluminiums mit dem Verfahren von H. u. W. Biltz[25] am zweckmäßigsten.

Um auch möglicherweise unlösliches Aluminiumsilicat zu erfassen, muß der Silicatrückstand eines Mineralwassers nach Abfluorieren der Kieselsäure mit Kaliumpyrosulfat geschmolzen werden. Die mit Salzsäure erhaltene Lösung dieser Schmelze ist mit dem Filtrat der Kieselsäureabscheidung zu vereinigen. Selbstverständlich müssen alle chemischen Operationen nach der Entnahme des Wassers aus den Kunststoffflaschen in Platingeräten ausgeführt werden.

b) Colorimetrisches Verfahren und Aufstellung der Eichkurve. Der quantitativen Bestimmung wurde die Farbvertiefung einer Aurintricarbonsäurelösung durch den Zusatz kleinster Aluminiummengen zugrunde gelegt. Im p_H-Bereich zwischen 4 und 5 ist diese Rotfärbung am intensivsten[26]. Verschiedene Autoren bringen anschließend noch die Mischung auf p_H 7,1—7,3, um die überschüssige Aluminonlösung weitgehend zu entfärben[27]. Da diese p_H-Einstellung aber sehr schwierig ist und bei der lichtelektrischen Colorimetrie die Entfärbung nicht unbedingt notwendig erschien, wurde für die Messung im Lange-Colorimeter der p_H-Bereich zwischen 4 und 5 gewählt[15]. Am besten bewährte sich eine Einstellung der Lösung auf p_H 4,2[28]. Die Färbung bildet sich dann in verhältnis-

mäßig kurzer Zeit bei Zimmertemperatur vollständig aus, wenn sowohl die zu untersuchende Lösung als auch die Aluminonlösung schon vor ihrer Mischung auf diesen pH-Wert gebracht wurden. Das Absorptionsmaximum des Komplexes liegt bei etwa 525 mμ. Die Eichkurve mit steigenden Mengen der Aluminiumstandardlösung ergab eine Gerade. Es wurde mit maßhaltigen KPG-Reagensgläsern von 20 ml Inhalt nach der Ausschlagmethode unter Vorschalten eines Multiflex-Galvanometers (Meßbereich 1:10) und Verwendung des Grünfilters VG 9 gearbeitet.

Zur Einstellung des Nullpunktes wurde das linke Reagensglas mit Wasser, das rechte mit Wasser, Puffer- und Aluminonlösung (Blindwert) gefüllt. Vor der Hauptmessung erfolgte jeweils ein Austausch des rechten Glases gegen ein Reagensglas mit der zu messenden Lösung.

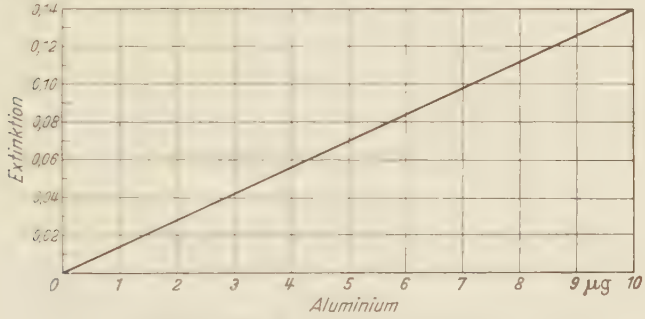


Abb. 1. Eichkurve für die Aluminiumbestimmung mit Aluminon.

c) *Auswaschen des Aluminiums aus dem Papierchromatogramm für die colorimetrische Bestimmung.* Nach papierchromatographischer Entwicklung wurde ein kleiner Teil des Streifens, auf dem sich das Aluminium befand, ausgeschnitten und nunmehr versucht, das Aluminium zu eluieren. Für die Extraktion in einer Mikro-Soxhlet-Apparatur[16] über eine Dauer von 4 Std kamen als Lösungsmittel Äthylalkohol sowie 1%ige Salzsäure zur Anwendung. Äthylalkohol konnte das Aluminium nur zum Teil herauslösen, bei Besprühen des getrockneten Streifens mit Morinlösung war noch eine deutliche gelbgrüne Fluorescenz sichtbar. Die 1%ige Salzsäure erwies sich als gutes Extraktionsmittel, Aluminium war später auf dem Papier nicht mehr nachweisbar. Die colorimetrisch ermittelten Werte im Extrakt lagen aber trotzdem viel zu hoch. Auch die zum Vergleich angesetzte Behandlung eines nicht aluminiumhaltigen Streifchens ergab infolge der Heißextraktion in der aus gewöhnlichem Glas bestehenden Soxhlet-Apparatur bei der colorimetrischen Messung der Lösung einen verhältnismäßig hohen Aluminiumwert. Da diese Mengen bei verschiedenen Extraktionen auch sehr unterschiedlich waren, konnten sie nicht als Blindwerte in Rechnung gestellt werden. Dagegen

gelang das Auswaschen des Aluminiums nach der Methode der absteigenden Papierchromatographie mit 1%iger Salzsäure. Allerdings ist auch hierbei eine Verwendung von Kunststoff- oder Platinschalen unerläßlich.

Tabelle 3. *Aluminiummengen nach papierchromatographischer Entwicklung und colorimetrischer Bestimmung.*

Aluminiumlösung		Künstliches Mineralwasser mit Aluminiumzusatz	
Aluminium			
gegeben µg	gefunden µg	gegeben µg	gefunden µg
5	5,3	6	6,3
5	5,1	6	6,1
4	3,8	4	4,2
3	3,1	3	2,9
3	3,0	3	2,9

Die erhaltenen Werte waren sowohl bei der Aluminiumstandardlösung als auch bei künstlichen Mineralwässern mit Aluminiumzusatz zufriedenstellend.

4. Arbeitsvorschrift.

Reagenzien (ohne die zur Aufarbeitung der Wasserprobe notwendigen Chemikalien): *Aluminonlösung für den qualitativen Nachweis*: In 100 ml doppelt dest. Wasser werden 1 g Aluminon (p. a.) und 1 g Ammoniumacetat (p. a.) gelöst; *Aluminonlösung für die quantitative Bestimmung*: In 100 ml eines Acetatpuffers von p_H 4,2 werden 100 mg Aluminon (p. a.) gelöst; *Acetatpuffer* p_H 4,2; *Morinlösung*: Gesättigte Lösung von Morin (p. a.) in Methylalkohol (p. a.); *2 n Essigsäure*; *1%ige Salzsäure*; *Essigsäureäthylester* DAB 6, Merck; *Aceton* (p. a.); *Salzsäure* (D 1,19) (p. a.).

1. Qualitative Vorversuche. Die geringen Aluminiummengen im Wasser bedingen in den meisten Fällen eine Anreicherung. Das Mineralwasser wird unter Zusatz von Salzsäure in einer Platinschale zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig Salzsäure aufgenommen und filtriert, im Filtrat nach Zusatz von Ammoniumchlorid mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag in Salzsäure gelöst. In einen gut verschließbaren Glastrog wird als Entwicklungsflüssigkeit ein Gemisch von 45 Vol% Aceton, 45 Vol% Essigsäureäthylester, 5 Vol% Wasser und 5 Vol% Salzsäure (D 1,19) gebracht. Auf Streifen des Papiers 2040b (Schleicher u. Schüll) werden mit einer Mikropipette unter wiederholtem Eintrocknen etwa 0,1 ml der obigen Lösung aufgetragen und die Streifen 4 Std aufsteigend entwickelt. Nach Herausnahme der Streifen aus dem Trog, Markieren der Lösungsmittelfront und Trocknung vor einem geöffneten, auf 105° C eingestellten Trockenschrank werden die Chromatogramme mit Aluminonlösung zum qualitativen Nachweis besprüht und anschließend kurze Zeit Ammoniakdampf ausgesetzt. Bei der nachfolgenden Trocknung erscheint bei Anwesenheit von Aluminium im Start ein roter Fleck. Ebenso kann auch eine Besprühung zunächst mit Morinlösung und dann mit 2 n Essigsäure erfolgen. Bei Anwesenheit von Aluminium ist unter der Quarzlampe eine gelbgrüne Fluorescenz sichtbar.

2. Halbquantitative Bestimmung. Auf Grund der quantitativen Vorversuche wird aus einer entsprechenden Wassermenge in üblicher Weise mit Salzsäure die Kieselsäure abgeschieden. Die Rohkieselsäure wird abfluoriert, der verbliebene Rückstand mit Pyrosulfat geschmolzen und die nach Ansäuern mit Salzsäure erhaltene Lösung der Schmelze mit dem Filtrat der Kieselsäureabscheidung vereinigt. In einem Jenaer Becherglas wird die salzsaure Lösung auf etwa 150 ml mit Wasser verdünnt. Falls das Mineralwasser kein Eisen enthielt, setzt man eine etwa 1 mg Eisen entsprechende Menge an Eisen(III)-chloridlösung zu. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt, vom Feuer genommen, die Hauptmenge der Säure mit Ammoniak abgestumpft und nach Zugabe von Ammoniumchlorid mit einigen Tropfen einer 0,2%igen alkoholischen Lösung von Methylrot versetzt. Unter ständigem Umrühren fügt man zu der Lösung tropfenweise reine kieselsäurefreie verdünnte Ammoniaklösung, bis die Farbe der Flüssigkeit in ein schwaches Gelb umschlägt. Dann wird aufgekocht und die Fällung heiß abfiltriert. Den Niederschlag wäscht man mehrmals mit heißem Wasser, das 2% Ammoniumnitrat und einige Tropfen Ammoniaklösung enthält. Er wird nach Durchstoßen des Filters in verd. Salzsäure gelöst, und die Lösung auf ein möglichst kleines Volumen (5 oder 10 ml) mit Wasser aufgefüllt.

Verschiedene Mengen dieser Lösung sowie der Aluminiumstandardlösung entwickelt man papierchromatographisch in oben angegebener Weise. Nach Sichtbarmachung der Aluminiumflecken mit Aluminonlösung läßt sich durch Vergleich der Fleckengröße und Farbintensität der Aluminiumgehalt der Wasserprobe und somit auch der Gehalt in 1 kg Mineralwasser schätzen.

3. Quantitative Bestimmung. Die Aufarbeitung der Wasserprobe erfolgt in der oben angegebenen Weise. Auf 4 verschiedene Streifen werden Aluminiummengen von etwa 5 μg (berechnet aus den Vorversuchen) aufgebracht und die Chromatogramme entwickelt. Ein Streifen wird durch Besprühen mit Aluminonlösung auf Anwesenheit und Verbleib des Aluminiums im Start überprüft. Die 3 anderen Streifen werden auf 5—7 cm Länge vom Papierende — unterhalb der Startlinie gerechnet — abgeschnitten. Die Streifen werden pfeilartig nach diesem Ende hin zugeschnitten und nach dem Prinzip der absteigenden Papierchromatographie mit 1%iger verd. Salzsäure über einen Zeitraum von 15 Std (über Nacht) ausgewaschen. Als Schalchen sowohl für die Salzsäure als auch für das Auffangen der abtropfenden Flüssigkeit verwendet man entweder Platin- oder Kunststoffschalen*. Nach dem Auswaschen wird durch Besprühen mit Aluminon- oder Morinlösung überprüft, ob die Streifchen frei von Aluminium sind. Die 3 erhaltenen Lösungen werden nunmehr zur Colorimetrierung in folgender Weise vorbereitet: Man gibt die etwa 10 ml betragende Flüssigkeit (gegebenenfalls eindampfen) in ein 25 ml-Meßkölbchen, versetzt mit 0,1 ml Aluminonlösung für die quantitative Analyse, mit 5 ml Acetatpuffer p_H 4,2 und füllt bis zur Marke mit doppelt dest. Wasser auf. In gleicher Weise wird ein Blindversuch vorbereitet. Nach 2stündigem Stehen bei Zimmertemperatur werden die Lösungen in maßhaltige KPG-Gläser mit 20 ml Inhalt übergeführt und im lichtelektrischen Colorimeter gemessen. Die aus den Extinktionen erhaltenen Mengen sind einer Eichkurve zu entnehmen.

Zusammenfassung.

Mittels aufsteigender Papierchromatographie sind durch Abtrennung von anderen Stoffen der qualitative Nachweis sowie die halbquantitative und quantitative Bestimmung geringer Aluminiummengen im

* Zur Herstellung dieser Kunststoffschalen wurde der Boden von 100 ml-Kautexflaschen so abgeschnitten, daß ein Seitenrand von 2 cm Höhe verblieb.

Mineralwasser möglich. Die quantitative Bestimmung erfordert vor der papierchromatographischen Entwicklung eine entsprechende Aufarbeitung der Wasserproben. Die Aluminiummengen auf den Chromatogrammen werden mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und im lichtelektrischen Colorimeter quantitativ mit Aluminonlösung ermittelt.

Literatur.

[1] Wiberg, E.: A. F. Holleman, „Lehrbuch d. Chemie", 1. Teil, Anorgan. Chem. S. 67. Berlin: W. de Gruyter 1945. — [2] Hintz, E., u. L. Grünhut: „Handbuch der Balneologie, Medizinischen Klimatologie u. Balneographie". Hrsg. von E. Dietrich u. S. Kaminer, Bd. 1, S. 256. Leipzig: G. Thieme 1916. — [3] Hehner, O.: Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 2289 (1878). — [4] Quentin, K.-E.: Heilbad u. Kurort **5**, 33 (1953). — [5] Sborgi, U., E. Gerrai u. G. Santarella: Ann. Chimica **42**, 115 (1952) — [6] Jantsch, G.: Aluminium, „Handbuch d. anal. Chemie". Hrsg. von R. Fresenius u. G. Jander, 2. Teil, Bd. III, S. 27. J. Springer, Berlin 1944. — [7] Fresenius, R.: „Anl. z. quant. chem. Anal." 6. Aufl. Bd. I, S. 575 u. Bd. II, S. 208. Braunschweig: F. Vieweg 1875 u. 1878. — [8] Fischer, H., A. v. Unruh u. F. Kurz: „Handbuch d. anal. Chemie". Hrsg. von R. Fresenius u. G. Jander, 3. Teil, Bd. II, S. 308. Berlin: J. Springer 1942. — [9] Lampitt, L. H., u. N. D. Sylvester: Analyst (London) **57**, 418 (1932). — [10] Quentin, K.-E.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **95**, 305 (1952). — [11] Hammet, L. P., u. C. T. Sottery: J. Amer. chem. Sc. **47**, 142 (1925); vgl. diese Z. **70**, 316 (1927). — [12] Eegriwe, E.: Diese Z. **76**, 438 (1929); **108**, 268 (1937). [13] Brooke, M.: Chemist-Analyst **41**, 9 (1952). — [14] Shibata, M., u. T. Uemura: J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. **72**, 541 (1951). — [15] Lacourt, A., Gh. Sommereyns u. E. de Geyndt: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 312 (1950). — [16] Pollard, F. H., u. J. F. W. McOmie: Endeavour **10**, 213 (1951). — [17] Hirasawa, S., u. T. Sakamato: J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. **72**, 1033 (1951). — [18] Anderson, J. R. A., u. A. Whitley: Anal. chim. Acta **6**, 517 (1952). — [19] Osborn, G. H., u. A. Yewsbury: Nature (London) **164**, 443 (1949). — Arden, T. V., F. H. Burstall, G. R. Davis, R. P. Linstead u. R. A. Wells: Nature (London) **163**, 64 (1949). — [20] Lederer, M.: Anal. chim. Acta **7**, 458 (1952). — [21] Burstall, F. H., u. N. F. Kember: Indian Chemist **1950**, 400. — [22] Lacourt, A., Gh. Sommereyns, E. de Geyndt, J. Baruk u. J. Gillard: Nature (London) **163**, 999 (1949). — [23] Elbeih, I. J. M., J. F. W. McOmie u. F. H. Pollard: Discuss. Faraday Soc. **7**, 183 (1949). — [24] Gübeli-Litscher, O.: „Chemische Untersuchung von Mineralwässern". S. 145. K. Wagner, Innsbruck, 1948. — [25] Biltz, H. W.: „Ausführung quantitativer Analysen". S. 63. S. Hirzel, Leipzig, 1930. — [26] Winter, O. B., W. E. Thrun u. O. D. Bird: J. Amer. chem. Soc. **51**, 2721 (1929). — [27] Myers, V. C., J. W. Mull u. D. B. Morrion: J. biol. Chemistry **78**, 597 (1928). — [28] Smith, W. H., E. E. Sager u. I. J. Sievers: Analyt. Chemistry **21**, 1334 (1949).

Dr. K.-E. Quentin, Balneologisches Institut bei der Universität, München 23, Leopoldstr. 175.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Über eine alkalimetrische Bestimmungsmethode von Kupfer, Quecksilber und Nickel.

Von

Georg Denk.

(Eingegangen am 3. August 1953.)

1951 teilte F. J. Coetzee[1] ein Methode zur alkalimetrischen Bestimmung von Kupfer- und Quecksilbersalzen mit. In der gleichen Zeit wurden hier ähnliche Versuche durchgeführt, die im wesentlichen die Ergebnisse von Coetzee bestätigen, in einigen Punkten aber Ergänzungen und Einschränkungen bringen und deshalb hier kurz mitgeteilt seien. Die Bestimmung von Nickelsalzen auf diesem Wege wurde bisher nicht beschrieben.

1. Bestimmung von Kupfer.

Ähnlich wie bei der Titration von Cadmiumsalzen mit Natronlauge[2] ist auch beim Kupfer der Verlauf der Umsetzung mit Natronlauge vom Anion abhängig.

Gibt man zu einer heißen Kupfersulfatlösung langsam verdünnte Natronlauge, so bildet sich das basische Salz $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ als blaugrüner Niederschlag. Ist das gesamte Kupfer in dieser Form ausgefällt, dann tritt ein scharfer p_H-Sprung auf, der nicht nur potentiometrisch, sondern auch mit geeigneten Indicatoren festgestellt werden kann. Gute Ergebnisse wurden bei Verwendung von o-Kresolphthalein erhalten; aber auch andere Indicatoren, die nahe bei p_H 9 umschlagen, sind brauchbar. Um einen scharfen Endpunkt zu bekommen, muß in der Hitze, am besten in der Nähe des Siedepunktes titriert werden. Die Lösung muß deswegen kurz vor dem Umschlag noch einmal zum Sieden erhitzt werden.

Bei den in Tab. 1 verzeichneten Versuchen wurde mit 0,1 n NaOH-Lösung titriert. Aus neutraler Kupfersulfatlösung (Versuch 1—5) erhält man Werte, die um weniger als $\pm$ 0,5% vom richtigen Gehalt abweichen. Der Verlauf der Titration ist vom Volumen abhängig (Versuch 6—8), dieses soll *nach* der Titration nicht über 70 ml betragen, da bei größerem Volumen erheblich zu viel Lauge verbraucht wird. In sauren Lösungen muß zunächst die freie Säure durch Titration gegen Methylrot bei Zimmertemperatur bestimmt werden. In einem anderen Teil wird dann der Verbrauch an NaOH für Säure plus Cu^{2+}-Ion gegen Kresolphthalein

in der Hitze ermittelt. Auch hierbei darf das Volumen nach der Titration nicht mehr als etwa 70 ml betragen, gegebenenfalls wird mit stärkerer Lauge, z. B. 0,3 n NaOH-Lösung titriert. Zusätzliche SO_4^{--}-Ionen, die als H_2SO_4 oder Alkalisulfat vorliegen können, stören bis zu hohen Konzentrationen nicht, jedoch beeinflussen andere Anionen, z. B. Cl^-, NO_3^-, oder CH_3COO^- auch schon in geringen Mengen die Reaktion ungünstig. Häufig scheidet sich dann bei der Titration schwarzes Oxyd aus (Versuch 9—15).

Tabelle 1. *Titration von $CuSO_4$ mit 0,1n NaOH-Lösung.*

Nr.	Vol. ml	Fremdelektrolyt	mg Cu gegeben	mg Cu gefunden	Fehler in %
1	50	—	31,4	31,3	— 0,32
2	55	—	47,0	47,2	+ 0,43
3	55	—	62,8	63,1	+ 0,48
4	55	—	78,4	78,6	+ 0,25
5	70	—	156,8	157,2	+ 0,25
6	25	—	47,0	47,2	+ 0,43
7	100	—	47,0	48,0	+ 2,13
8	150	—	47,0	49,8	+ 5,96
9	60	0,6 n Na_2SO_4	64,4	64,1	— 0,46
10	60	1,2 n Na_2SO_4	64,4	64,2	— 0,31
11	60	2,5 n Na_2SO_4	64,4	64,6	+ 0,31
12	60	0,4 n $NaNO_3$	126,9	125,1	— 1,42
13	55	0,8 n NaCl	126,9	127,7	+ 0,63
14	55	2,0 n NaCl	126,9	(CuO)	—
15	60	0,2 n CH_3COONa	126,9	(CuO)	—

Ebenso wie $CuSO_4$ kann auch $CuCl_2$ titriert werden. Der Indicator schlägt dabei um, wenn das gesamte Kupfer als $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ ausgefallen ist (Tab. 2). Das Volumen soll nach der Titration höchstens 100 ml betragen; bei einer größeren Flüssigkeitsmenge bildet sich leicht Oxyd (Versuch 21). Zusätzliche Chlor-Ionen stören die Titration nicht

Tabelle 2. *Titration von $CuCl_2$ mit 0,1 n NaOH-Lösung.*

Nr.	Vol. ml	Fremdelektrolyt	mg Cu gegeben	mg Cu gefunden	Fehler in %
16	55	—	59,8	59,7	— 0,17
17	50	—	119,6	119,4	— 0,17
18	55	—	149,6	148,2	— 0,93
19	25	—	119,6	119,9	+ 0,25
20	100	—	119,6	119,9	+ 0,25
21	150	—	119,6	(CuO)	—
22	60	0,8 n NaCl	59,8	59,9	+ 0,17
23	60	2,0 n NaCl	59,8	60,0	+ 0,33
24	65	0,6 n Na_2SO_4	119,6	118,0	— 1,34
25	50	1,2 n Na_2SO_4	119,6	118,5	— 0,93

merklich, wohl aber andere Anionen, in geringem Maße auch Sulfat (Versuch 22—25). Wenn weniger als etwa 30 mg Cu vorliegen, färbt sich der Niederschlag häufig unter Bildung von CuO schwarz.

Aus einer Lösung von Kupfernitrat fällt mit Natronlauge bei Siedetemperatur CuO aus, ein Umschlag des Indicators ist dabei nicht zu erkennen. Die Titration gelingt aber, wenn Na_2SO_4 zugesetzt wird. Es bildet sich dann mit NaOH-Lösung das basische Salz $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ und die Bestimmung verläuft wie die von $CuSO_4$ (Tab. 3). Ist das Volumen größer als 100 ml, dann bildet sich leicht CuO, ebenso, wenn die Konzentration an zusätzlichen NO_3^--Ionen, in Form von Alkalinitraten oder Salpetersäure, über 1 n ansteigt.

Tabelle 3. *Titration von $Cu(NO_3)_2$ mit 0,1 n NaOH-Lösung bei Gegenwart von Na_2SO_4.*

Nr.	Vol. ml	Na_2SO_4 10 H_2O g	Fremdelektrolyt	mg Cu gegeben	mg Cu gefunden	Fehler in %
26	50	1	—	51,0	50,4	— 1,20
27	60	1	—	76,5	76,3	— 0,26
28	60	1	—	127,5	126,7	0,94
29	60	1	—	255,0	252,6	— 0,94
30	30	1	—	102,0	101,5	— 0,49
31	100	2	—	102,0	100,0	— 1,96
32	150	3	—	102,0	(CuO)	—
33	55	1	1 n $NaNO_3$	102,0	102,2	+ 0,20
34	50	1	2 n $NaNO_3$	102,0	(CuO)	—

Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Kupfersalzen starker Säuren. Die Lösung, die etwa 25—250 mg Cu enthalten kann, wird so stark verdünnt, daß ihr Volumen *nach* der Titration ungefähr 50—70 ml beträgt. Man erhitzt zum Sieden und gibt 6 Tropfen einer 0,04%igen alkoholischen Lösung von o-Kresolphthalein hinzu. Die Alkalilauge muß langsam, möglichst tropfenweise, unter gutem Umschütteln zugegeben werden, da sich sonst leicht schwarzes CuO bildet. Kurz vor dem Umschlag wird noch einmal aufgekocht und dann weiter titriert, bis die Flüssigkeit deutlich violett gefärbt ist. $CuSO_4$ und $CuCl_2$ können direkt, $Cu(NO_3)_2$ dagegen kann erst nach Zusatz von 1 g $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ bestimmt werden. Liegen saure Lösungen vor, so wird erst der Gehalt an freier Säure bei Zimmertemperatur gegen Methylrot ermittelt und dann in einem anderen Teil der Verbrauch gegen Kresolphthalein bei Siedetemperatur bestimmt. Man kann auch zur Lösung, die gegen Methylrot neutralisiert ist, Kresolphthalein geben und heiß weiter titrieren. Bei einiger Übung ist der Umschlag von Kresolphthalein auch bei Gegenwart von Methylrot zu sehen, wenn auch weniger gut. Je nach der Menge an Cu oder freier Säure kann mit 0,1 bis 0,3 n Natronlauge titriert werden.

1 ml 0,1 n NaOH-Lösung entspricht 4,238 mg Cu.

2. Bestimmung von Quecksilber.

Da $HgSO_4$ durch Wasser stark hydrolysiert wird und daher nur unter Zusatz von Säuren gelöst werden kann, mußte als erstes die Bestimmung der freien Säure neben Quecksilbersulfat versucht werden. Titriert man

mit Alkalilauge gegen Methylrot, so erhält man einen sehr unscharfen Umschlag, die Werte liegen meist um mehrere Prozente zu hoch. Die Titration gelingt besser, wenn NaCl zugesetzt wird. Bei nicht zu großen Säuremengen sind 5 g NaCl ausreichend. Auch dann sind die Werte noch nicht sehr genau, dürften aber für manche Zwecke genügen. Die alkalimetrische Titration von Quecksilbersalzen ist also schon durch die Ungenauigkeit der Bestimmung der freien Säure beeinträchtigt. Wie die Versuche der Tab. 4 zeigen, ist auch für die Säuretitration das Volumen nicht völlig gleichgültig; es soll nach der Titration nicht über 100 ml betragen, da sonst der Laugeverbrauch etwas zu hoch wird.

Tabelle 4. *Titration von H_2SO_4 mit 0,3 n NaOH-Lösung bei Gegenwart von $HgSO_4$.*

Nr.	Vol. ml	NaCl g	Verbrauch an 0,3 n NaOH-Lösung ml	berechnet ml	Fehler in %
35	50	5	5,35	5,36	— 0,19
36	50	5	8,05	8,04	+ 0,12
37	50	5	10,73	10,70	+ 0,28
38	50	5	13,40	13,38	+ 0,15
39	25	2,5	10,73	10,70	+ 0,28
40	100	10	10,75	10,70	+ 0,46
41	150	15	10,78	10,70	+ 0,74

Bei den Versuchen der Tab. 5 erhitzt man eine schwefelsaure $HgSO_4$-Lösung, deren Gehalt an H_2SO_4 bekannt ist, zum Sieden, fügt 6 Tropfen Kresolphthaleinlösung zu und titriert dann langsam mit 0.3 n Natronlauge. Dabei entsteht zunächst ein gelber Niederschlag, der bald braunrot wird und sich dann schnell absetzt, so daß die Farbänderung des Indicators gut zu sehen ist. Nach dem Umschlag wird kurz aufgekocht, dabei verschwindet die Farbe meist wieder. Es wird weiter NaOH-Lösung bis zur Rotfärbung zugegeben, wieder aufgekocht usw., bis die deutlich rote Färbung bestehen bleibt. Im allgemeinen ist mehrmaliges Aufkochen notwendig. Der Umschlag ist schlecht zu sehen, wenn zuviel HgO vorliegt, die Menge an Quecksilber soll deswegen nicht größer als etwa

Tabelle 5. *Titration von $HgSO_4$ mit 0,3 n NaOH-Lösung.*

Nr.	Vol. ml	mg Hg gegeben	mg Hg gefunden	Fehler in %
42	50	50,1	50,1; 49,1	— 1,09
43	60	75,1	75,8; 75,8	+ 0,93
44	60	100,2	100,7; 99,6	— 0,05
45	70	125,3	125,5; 123,5	— 0,64
46	25	100,2	97,4	— 2,78
47	100	100,2	102,6; 103,8	+ 2,78
48	150	100,2	105,3; 106,3	+ 5,58

150 mg sein. Die Ergebnisse sind stark vom Volumen abhängig, das nach der Titration etwa 50—70 ml betragen soll (Versuch 46—48). Durch zusätzliche Sulfat-Ionen bis zu einer Konzentration von 3 n wird die Bestimmung nicht gestört. Es empfiehlt sich, 2—3 Titrationen durchzuführen, da die Einzelwerte öfters um mehr als 1% von der Theorie abweichen. Ähnliche Werte wie mit Kresolphthalein wurden auch mit Phenolphthalein erhalten, doch ist der Umschlag weniger gut zu erkennen.

Die Bestimmung von Quecksilbernitrat wird vollkommen analog durchgeführt, auch hierbei wird die freie Säure durch Titration gegen Methylrot nach Zusatz von 5 g NaCl ermittelt. Nach dem Umschlag von Kresolphthalein ist meist nur einmaliges Aufkochen notwendig. Ebenso gut wie Kresolphthalein eignet sich Phenolphthalein, Thymolblau oder Bromthymolblau. Das Volumen soll nach der Titration nicht über 70 ml betragen. Zusätzliche Nitrat-Ionen stören bis zu einer Konzentration von 2 n nicht. Wenn weniger als 100 mg Hg vorliegen, fällt während der Titration meist noch kein HgO aus, der Umschlag ist in der klaren Lösung dann sehr gut zu sehen.

Tabelle 6. *Titration von $Hg(NO_3)_2$ mit 0,1 n NaOH-Lösung.*

Nr.	Vol. ml	mg Hg gegeben	mg Hg gefunden	Fehler in %
49	60	36,0	35,8	—0,55
50	60	72,0	72,7	+0,97
51	70	108,0	108,5	+0,46
52	50	144,0	144,6	+0,42
53	70	180,0	180,7	+0,39
54	85	72,0	72,8	+1,11
55	100	72,0	74,0	+2,78
56	150	72,0	75,7	+5,14

Die Titration der Quecksilbersalze wird schon durch eine geringe Konzentration an Cl-Ionen (0,05 n) stark beeinflußt. Es ist daher nicht möglich, $HgCl_2$ auf diesem Wege zu bestimmen.

Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Quecksilbersulfat oder -nitrat. Die Lösung wird so weit verdünnt, daß das Volumen nach der Titration etwa 50—70 ml beträgt. Nach Zugabe von 6 Tropfen Kresolphthaleinlösung wird zum Sieden erhitzt und je nach Menge mit 0,1 n- 0,3 n NaOH-Lösung titriert. Der ausfallende Niederschlag von Quecksilberoxyd setzt sich rasch ab, so daß die Farbänderung des Indicators gut zu erkennen ist, allerdings nur, wenn nicht wesentlich mehr als etwa 150 mg Hg vorliegen. Nach dem Umschlag wird noch einmal aufgekocht; verschwindet dabei die Farbe wieder, so wird weiter Maßflüssigkeit zugegeben, wieder aufgekocht usw., bis die Farbe bestehen bleibt. Zusätzliche Sulfat- oder Nitrat-Ionen stören bis zu einer Konzentration von 3 n bzw. 2 n nicht. — Freie Säure wird nach Zugabe von 5 g NaCl in einer eigenen Probe bei Zimmertemperatur gegen Methylrot titriert.

1 ml 0,1 n NaOH-Lösung entspricht 10,031 mg Hg.

3. Bestimmung von Nickel.

Bei der Titration von Nickelsalzen ist der Umschlag nur dann gut zu sehen, wenn wenig Niederschlag vorliegt; die Lösung soll daher höchstens 100 mg Ni enthalten. Als Indicator wurde wieder Kresolphthalein verwendet. Auch Thymolblau ist geeignet, während merkwürdigerweise mit Phenolphthalein, dessen Umschlagsintervall ganz in der Nähe liegt, zu niedrige Werte erhalten werden.

Tab. 7 bringt die Ergebnisse der Titration von Nickelsulfatlösung mit 0,1 n Natronlauge. Der Umschlag erfolgt, wenn das gesamte Nickel als Hydroxyd ausgefällt ist. Das Volumen soll nach der Titration 50—70 ml betragen (Versuch 61—63). Durch zusätzliche Sulfat-Ionen wird die Titration bereits gestört, wenn ihre Konzentration höher als 0,4 n ist (Versuch 64—65). Nach dem Umschlag muß aufgekocht werden; dabei wird die violette Lösung wieder graugrün. Man gibt weiter Natronlauge bis zum abermaligen Umschlag zu, kocht wieder auf usw., bis die violette Farbe bestehen bleibt. Meist ist mehrmaliges Aufkochen notwendig. Stärkere als 0,1 n Natronlauge ist nicht geeignet: die Werte werden damit zu niedrig.

Tabelle 7. *Titration von $NiSO_4$ mit 0,1 n NaOH-Lösung.*

Nr.	Vol. ml	Fremdelektrolyt	mg Ni gegeben	mg Ni gefunden	Fehler in %
57	50	—	12,4	12,3	— 0,81
58	50	—	24,8	24,8	± 0,00
59	50	—	37,2	37,1	— 0,27
60	70	—	62,0	62,3	+ 0,48
61	25	—	24,8	24,4	— 1,62
62	100	—	24,8	25,7	+ 3,63
63	150	—	24,8	26,2	+ 5,64
64	60	0,4 n Na_2SO_4	24,8	24,6	— 0,81
65	60	0,6 n Na_2SO_4	24,8	24,2	— 2,42

Auch bei der Bestimmung von Nickelnitrat und -chlorid erfolgt der Umschlag des Indicators, wenn das gesamte Ni als Hydroxyd gefällt ist. Die Abhängigkeit vom Volumen ist weniger ausgeprägt, doch empfiehlt es sich, auch hier mit etwa 50—70 ml zu arbeiten, da bei einer größeren Flüssigkeitsmenge der Umschlag weniger scharf und damit ungenauer wird. Nitrat-Ionen stören erst bei Konzentrationen über 1 n, Chlor-Ionen dagegen schon über 0,1 n.

Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Nickelsalzen starker Säuren. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und nach Zugabe von 6 Tropfen Kresolphthaleinlösung mit 0,1 n Natronlauge bis zur deutlichen Violettfärbung titriert. Nach dem Umschlag wird aufgekocht, dabei verschwindet die Farbe meist wieder. Man gibt dann weiter Natronlauge zu, kocht wieder auf usw., bis die Farbe bestehen bleibt. Das Volumen soll nach der Titration 50—70 ml betragen, die Nickelmenge höchstens 100 mg. Freie

Tabelle 8. *Titration von $Ni(NO_3)_2$ (Vers. 66—72) und $NiCl_2$ (Vers. 73—77) mit 0,1 n NaOH-Lösung.*

Nr.	Vol. ml	Fremdelektrolyt	mg Ni gegeben	mg Ni gefunden	Fehler in %
66	60	—	20,0	20,1	+ 0,50
67	60	—	40,0	39,8	− 0,50
68	70	—	50,0	49,8	— 0,40
69	70	0,2 n $NaNO_3$	30,0	30,1	+ 0,33
70	60	0,4 n $NaNO_3$	40,0	39,8	— 0,50
71	60	1 n $NaNO_3$	20,0	19,8	— 1,00
72	60	2 n $NaNO_3$	20,0	19,0	— 5,00
73	70	—	20,0	20,0	+ 0,00
74	70	—	40,0	40,1	+ 0,25
75	60	—	100,0	99,9	— 1,10
76	60	0,1 n NaCl	40,0	39,6	— 1,00
77	70	0,3 n NaCl	30,0	29,5	— 1,67

Säure wird in einer besonderen Probe gegen Methylrot bei Zimmertemperatur ermittelt. In einem anderen Teil wird der Laugenverbrauch bei Siedetemperatur gegen Kresolphthalein bestimmt. Zusätzliche Sulfat-Ionen stören, wenn ihre Konzentration größer als 0,4 n ist, Nitrat-Ionen erst ab 1 n, Chlor-Ionen schon ab 0,1 n. Es empfiehlt sich, Parallelbestimmungen durchzuführen.

1 ml 0,1 n NaOH-Lösung entspricht 2,935 mg Ni.

Zusammenfassung.

Kupfer-, Quecksilber- und Nickelsalze starker Säuren können in der Siedehitze gegen Kresolphthalein mit Alkalilauge titriert werden. Der Umschlag des Indicators erfolgt bei den Kupfersalzen, wenn das basische Salz $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ bzw. $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ gebildet ist, bei den Quecksilbersalzen nach Bildung von HgO und bei den Nickelsalzen nach Ausfällung des Nickels als Hydroxyd. Die Titrationen sind abhängig vom Volumen und von der Menge zusätzlicher gleichnamiger Anionen. Die Fehler liegen meist unter $\pm 0{,}5\%$, doch kommen auch Streuungen bis $\pm 1\%$ vor. Diese Bestimmungsmethode ist also nur dann geeignet, wenn keine sehr große Genauigkeit gefordert wird. Sie kann jedoch mit Vorteil dann angewandt werden, wenn die Bestimmung von Kupfer, Quecksilber oder Nickel schnell und mit einfachsten Mitteln durchgeführt werden soll.

Literatur.

[1] Coetzee, F. J.: J. chem. Soc. (London) **1951**, 997, 2098; vgl. diese Z. **135**, 419 (1952). — [2] Denk, G.: Diese Z. **136**, 336 (1952).

Dozent Dr. G. Denk, Karlsruhe, Englerstraße 11.

Aus der Chemischen Abteilung des Paracelsus-Institutes Bad Hall, O.-Ö.
(Vorstand: Prof. Dr. H. Lieb, Universität Graz).

Kritische Untersuchungen über die Verwendbarkeit von Aktivkohlen zur analytischen Trennung des elementaren Jods von ionisiertem Jod.

Von
H. Spitzy, H. Skrube und F. S. Sadek.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 20. Juli 1953.)

Nach jüngsten Ergebnissen der medizinischen Jodforschung kommt dem freien Jod hinsichtlich der percutanen und aerogenen Resorption sowie der klinischen Wirksamkeit eine besondere Bedeutung zu. Voraussetzung für eine eingehende Bearbeitung dieses Fragengebietes bildete eine Bestimmungsmethode von Spuren freien Jods neben der vieltausendfachen Menge ionisierten Jods im natürlichen Jodquellwasser. Über dessen Chemismus[1] sowie über eine in der Praxis bereits bewährte mikroanalytische Trennungsmethode auf Extraktionsbasis[2] wird an anderen Stellen berichtet. Gegenstand dieser Mitteilung sind Ergebnisse von Versuchen zur Trennung des freien Jods von ionisiertem Jod an Aktivkohlen.

Allgemeines.

Für die Testung von Aktivkohlen wird seit langem die Adsorption von elementarem Jod herangezogen (C. L. Mantell[3]). Ihre Anwendung erfolgt in erster Linie bei verschiedenen technologischen Verfahren. Eine analytische Verwendungsmöglichkeit greift in letzter Zeit B. Stempel[4] auf. Der Autor findet, daß Aktivkohle Merck (Präparat 2184) Jod aus wäßriger Lösung bei p_H 6—7 quantitativ adsorbiert. Jod könne im Filtrat weder durch Stärkelösung noch durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff nachgewiesen werden. Die benützte Kohle adsorbiert 78% ihres Eigengewichtes an Jod. B. Stempel baut auf dieser Eigenschaft eine Trennung des Jods von Alkali- und Erdalkalihalogeniden auf, welche nach den mitgeteilten Ergebnissen eine Anwendung für die eingangs erwähnte Problemstellung aussichtsreich erscheinen ließ. In der Arbeit wird angeführt, daß Halogenide quantitativ nach Behandlung der Proben mit Aktivkohle im Filtrat wiedergefunden werden, wobei das den Halogeniden ursprünglich zugesetzte elementare Jod an der Kohle adsorbiert wird. Dieses reagiere quantitativ an der Kohle mit

Thiosulfat und sei auf diese Weise bestimmbar. Spuren Eisen sind durch Reinigung mit Säure aus der Kohle zu entfernen.

Diese von B. Stempel[4] gefundenen Ergebnisse stehen in einem gewissen Widerspruch zu physikalisch-chemischen Untersuchungen über das System Jod-Aktivkohle. So finden G. Joachimóglu und T. Takamatsu[5], daß Jodide von Aktivkohlen adsorbiert werden; B. Nekrassow[6] stellt eine Reihenfolge der Halogenide auf, wonach Jodid vor Bromid und dieses vor Chlorid festgehalten wird. Der Einfluß der Kationen auf die Adsorption der Halogenide sei gering. N. Schulow und L. Lepin[7] weisen darauf hin, daß Kaliumjodid in Gegenwart von elementarem Jod wohl infolge von KJ_3-Bildung stärker als sonst an Aktivkohle adsorptiv gebunden wird. Daß Jodat gleichfalls, insbesondere aus sauren Lösungen merklich adsorbiert wird, zeigt I. M. Kolthoff[8]. Der gleiche Autor findet, daß an Kohle adsorbiertes elementares Jod von dieser chemisch nicht beeinflußt wird[9].

Diese Befunde, die mit Aktivkohle verschiedenster Art erhalten wurden, lassen es fraglich erscheinen, ob mit Hilfe des Adsorptionsverfahrens eine exakte Trennung des freien Jods von Jod-Ion zu erreichen ist. Wir überprüften das Verfahren deshalb eingehend, insbesondere mit Rücksicht auf seine etwaige Anwendbarkeit zur Jodbestimmung im Jodquellwasser, wobei es sich darum handelt, Mikrogrammengen freien Jods in einem sehr großen Lösungsvolumen neben den verhältnismäßig großen Jodidmengen zu erfassen. Mit Rücksicht auf die Literaturhinweise in Bezug auf die Halogenidadsorption trachteten wir von vornherein, mit sehr kleiner Kohlemenge auszukommen, um die Jodidadsorption nach Möglichkeit auszuschalten oder doch unter die störende Grenze herabzudrücken. Die hohe Kapazität der Aktivkohle für elementares Jod ließ dies zu. Tatsächlich führten die mit 1—8 mg aktiver Kohle angestellten Mikrotrennungsversuche zu recht befriedigenden Ergebnissen. Dabei fand sich das zu bestimmende Jod allerdings in einem *kleinen* Flüssigkeitsvolumen. Die Verarbeitung großer Flüssigkeitsmengen macht es aber notwendig, Kohlesäulen anzuwenden, da orientierende Versuche mit in 500 ml Probelösung verteilten kleinen Kohlemengen niemals zu quantitativen Jodausbeuten führten. Die Pulverform der verwendeten Kohlen (Kohle Merck 2184 und Kohle IV Carbo ossium Schering 02155) verlangte die Mitverwendung von Glaswolle und Filterscheibchen, da die Säule nur 8 mg Kohle enthalten sollte. Die Trennungsversuche mit Hilfe der Säulen verliefen negativ, auch wenn man die Kohlemenge vergrößerte.

Zur Orientierung wurde anschließend die Originalmethode von B. Stempel[4] im Halbmikro- und Makromaßstab überprüft. Man erhielt aber selbst bei Anwendung viel größerer Waschflüssigkeitsmengen als vom Autor angegeben werden, stets starke Unterwerte an Halogenid und dem-

entsprechend zu hohe Werte für das an der Kohle adsorbierte Jod. Eine weitere Vergrößerung der Waschwassermengen führte wohl zu einer Besserung der Zahlen, aber nicht zu richtigen Ergebnissen. Hierfür ist wohl die von N. Schulow und L. Lepin[7] festgestellte verstärkte Adsorption von Kaliumjodid in Gegenwart von J_2 unter Bildung von KJ_3 verantwortlich zu machen. Bei Erhöhung der Kohlenmenge von 0.5 auf 1,0 g nehmen die Minuswerte an Jodid im Filtrat — im Gegensatz zu der Angabe von Stempel[4] — stark zu.

Die direkte Bestimmung des an Kohle adsorbierten elementaren Jods mit Thiosulfat — von B. Stempel[4] angegeben — ist nach unseren Versuchsergebnissen undurchführbar. Man verbraucht zuviel Thiosulfat, was offenbar auf seine Adsorption an der Kohle zurückzuführen ist. Die direkte Bromoxydation des Jods an der Kohle zu Jodat und darauffolgende Winkler-Titration führt zu Unterwerten, die sich durch das Festhalten von Jodat an der Kohle erklären lassen.

Weitere Versuche wurden durchgeführt, um die Aufnahmefähigkeit der Kohle für das elementare Jod festzustellen. Die Aufnahmefähigkeit erwies sich als unabhängig von der Kohlemenge, aber deutlich abhängig vom p_H-Wert. Bei p_H 1 ist die Adsorption bedeutend stärker als bei p_H 5. Eine bereits mit Jod beladene Aktivkohle ist in der Lage, aus höher konzentrierten Lösungen weitere Jodmengen zu adsorbieren. Selbst eine dritte Beladung ist möglich und führt im Falle von Carbo ossium Schering 02155 zu einer Jodaufnahme von 175.2% des Eigengewichtes der Kohle. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei 120° C konstant getrocknete Aktivkohle Merck 2184 prozentual weniger Jod aufnimmt als das Originalpräparat, dessen Wassergehalt zu 15.4% bestimmt wurde.

In jüngster Zeit konnten G. Kainz und A. Resch[10] zeigen, daß die beim Kaliumaufschluß organischer Substanzen entstehende zum Teil kolloidale Kohle, Hypojodit zu reduzieren vermag. P. Daniltschenko und M. Rawitsch[11] meinen, daß in Gegenwart von Kohle durch Sorption des Sauerstoffes die Bildung von Hypojodit verhindert und das Reaktionsgleichgewicht zugunsten des Jodwasserstoffs verschoben wird. Eigene Versuche über das Verhalten der verschiedenen Aktivkohlen gegenüber frische bereiteten wäßrigen Lösungen elementaren Jods ergaben eine offensichtliche Reduktionsfähigkeit der Präparate. Es wurden sowohl mit Salzsäure vorbehandelte als auch unbehandelte Kohlesorten verwendet. In allen Fällen wurde Reduktion des elementaren Jods zu Jodid festgestellt. Die reduzierende Wirkung der Kohle sollte durch intensive Behandlung der Präparate mit Oxydationsmitteln ausgeschaltet werden. Doch führte weder die Behandlung mit Salpetersäure noch mit Wasserstoffperoxyd zu dem gewünschten Ergebnis, im Gegenteil, die Reduktion des Jods zu Jodid erhöhte sich beträchtlich.

Das Verfahren der Adsorption an aktiver Kohle ist demnach zur genauen Bestimmung des freien Jods in Quellwässern ungeeignet.

Versuchsteil.

1. Mikroanalytische Trennungsversuche (Tab. 1).

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Kohle	gegeben		gefunden		Differenz in %	
		μg J_2	μg J^-	μg J_2 in der Kohle	μg J^- i. Filtrat	J_2	J^-
1	8 mg I Pulver	966	348	684	522	— 29	+ 59
2	15 mg I Granul.	966	348	260	775	— 73	+ 123
3	8 mg IV unbehand.	966	348	932	340	— 3,5	— 2,3
4	8 mg IV unbehand.	922	348	922	340	± 0,0	— 2,3
5	8 mg IV unbehand.	922	348	922	354	± 0,0	+ 1,7
6	8 mg IV unbehand.	922	348	892	354	— 3,2	+ 1,7
7	8 mg IV unbehand.	922	348	892	349	— 3,2	+ 0,3
8	8 mg 2184 unbehand.	922	348	892	361	— 3,2	+ 3,7
9	8 mg 2184 unbehand.	922	348	881	350	— 4,5	+ 0,6
						Differenz in μg	
10	2 mg 2184 unbehand.	18,4	348	21,6	344	+ 3,2	— 4
11	1,5 mg 2184 unbehand.	18.4	348	19,0	345	+ 0,6	— 3
12	1,2 mg 2184 unbehand.	18,4	348	17,0	348	— 1,4	± 0
13	1 mg 2184 unbehand.	18.4	348	16,6	347	— 1,8	— 1

Neben der von B. STEMPEL[4] angegebenen Aktivkohle Merck, Präparat 2184, Pulver (im folgenden kurz Kohle 2184)* wurden Carbo medicinalis „Hiag", Degussa, Granulat (Kohle I) und Carbo ossium 02155, Schering, Pulver (Kohle IV) verwendet.

* Der Firma Merck, Darmstadt, sei für die freundliche Überlassung des Präparates bestens gedankt.

Man versetzte die Kohlen mit 1 ml einer frisch bereiteten J_2-J^--Lösung und 10 ml Wasser (p_H 5), schüttelte und filtrierte in den Versuchen 1—3 nach 90 min langem Stehen, in den übrigen Versuchen sofort. Hierauf wusch man 3 mal mit 25 ml Wasser, engte das Filtrat über Alkali ein und bestimmte den Jodgehalt des Filtrates mittels Bromschwefelsäureoxydation und darauf folgender Winkler-Titration. Zur Bestimmung des an Kohle adsorbierten Jods versetzte man die Kohle in den Versuchen 1—5 mit 2 ml 4 n Kalilauge und 10 ml Wasser, erhitzte 5 min lang zum Sieden und ließ sodann erkalten. In den Versuchen 6—13 kochte man mit 10 ml 1,3%iger Na_2CO_3-Lösung 1 min lang. Nach Filtration und zweimaligem Nachwaschen mit 10 ml alkalisch gemachtem Wasser wurde die Lösung eingeengt und die Jodbestimmung wie oben angegeben durchgeführt.

In den Versuchen 3—13 sind die Ergebnisse recht befriedigend. Die mit der Kohle I (Versuch 1 u. 2) erhaltenen schlechten Ergebnisse sind wohl darauf zurückzuführen, daß sich beim Schütteln mit dest. Wasser der p_H-Wert um 1 Einheit gegen das alkalische Gebiet verschob, daher erfolgte anscheinend intermediär die Umwandlung in Hypojodit, das nach P. Daniltschenko und M. Rawitsch[11] an der Kohle zu Jodid reduziert wird. Die erhöhten Resultate der Jodidbestimmung sind so erklärbar.

Versuche mit stark verdünnten Lösungen. Man verwendete 1 l Lösung, die J_2 und J^- im Mengenverhältnis 1:400 enthielt. Die Lösung wurde durch eine mit Kohle 2184 beschickte Säule laufen gelassen (8—20 mg Kohle 2184, schichtenweise zwischen Glaswolle und Filterpapierscheibchen eingelegt). In Vorversuchen überzeugte man sich, daß keine Adsorption von Jodid an Glaswolle erfolgt. Die so erzielten Ergebnisse für elementares Jod waren unbrauchbar. Auch eine Aktivkohle 2184, die zur Entfernung der Spuren Eisen mit Säure eingehend gereinigt worden war, zeigte unbefriedigende Ergebnisse.

2. *Überprüfung der makroanalytischen Trennungsmethode des Jods von Alkalihalogeniden nach* B. Stempel[4].

Die weiterhin erforderlichen Jodidbestimmungen erfolgten auf Grund der Reaktion:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,J^- = Mn^{++} + 5\,J + 4\,H_2O$$

durch potentiometrische Titration mit Permanganatlösung[12]. Als Gerät stand das Titriskop E 166 mit den Elektroden EA 404 (Kalomel) und EA 202 (Platin) der Firma Metrohm/Herisau zur Verfügung. Die Titration liefert in schwefelsaurer Lösung bei einem deutlichen Potentialsprung sehr gute Werte. Die Aciditäts- und Volumenabhängigkeit dieser Titration wurde berücksichtigt.

Unter Einhaltung der von B. Stempel[4] angegebenen Arbeitsvorschrift wurden 18 Trennungsversuche an Modellösungen durchgeführt, die ebenso zusammengesetzt waren wie die Lösungen der Originalarbeit. Zur Feststellung, ob die vom Autor angegebene Variationsbreite der verwendeten Kohlemenge (0,5—1,0 g) zulässig ist, wurden die gleichen Proben mit je 0,5, 0,75 und 1,0 g Kohle 2184 — sowohl mit Salzsäure vorbehandelter als auch unbehandelter — angesetzt.

50 ml der jeweiligen wäßrigen J_2-J^--Lösung wurden mit den in Tab. 2 angegebenen Kohlearten und -mengen kräftig geschüttelt. Nach Filtrieren durch ein glattes Filter und dreifaches Umspülen wurde der Kolbeninhalt aufs Filter gebracht und dieses mit Wasser bis auf 250 ml Gesamtvolumen des Filtrates nachgewaschen. Zur jeweiligen Jodidbestimmung wurden 100 ml des Filtrates mit 0,1 n Kalium-

permanganatlösung potentiometrisch titriert und das erhaltene Ergebnis auf die Gesamtmenge berechnet. Vor jedem Versuch wurde die Maßlösung an einer Jodidlösung bekannten Gehaltes unter Einhaltung des gleichen Volumens und derselben Schwefelsäureacidität gestellt. Die so erzielten, unbefriedigenden Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Versuche im Halbmikromaßstab erbrachten das gleiche Bild.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	gegeben		Kohlemenge in g	gefunden % J^- im Filtrat bei	
	mg J_2	mg J^-		Aktivkohle 2184 HCl-behandelt	Aktivkohle 2184 unbehandelt
1	83,90	140,1	0,50	72,6	71,7
			0,75	71,9	69,3
			1,00	71,9	66,3
2	50,26	101,6	0,50	97,4	88,6
			0,75	94,5	85,6
			1,00	94,5	82,7
3	46,83	95,0	0,50	91,6	93,0
			0,75	90,7	93,0
			1,00	89,5	79,5

3. Versuche zur quantitativen Bestimmung des an Aktivkohle adsorbierten elementaren Jods.

Von der Möglichkeit, das an Kohle adsorbierte Jod durch Herauslösen mit Kalilauge oder Kaliumcarbonat unter Bildung von JO^-, J^- und JO_3^- nach Becht[13] bestimmbar zu machen, wurde bereits bei den Trennungsversuchen des elementaren von ionisiertem Jod Gebrauch gemacht. Hierbei ist die Beeinflussung der Jodtitration mit Thiosulfat durch anwesendes Kaliumsulfat zu beachten, über die anderenorts berichtet wird (H. Spitzy, H. Skrube und F. S. Sadek[2]).

B. Stempel[1] gibt an, daß an Aktivkohle adsorbiertes Jod quantitativ mit Thiosulfat reagiere und auf diese Weise bestimmbar sei. Unsere Ergebnisse erbrachten bei Verwendung von Kohle 2184 (HCl-behandelt) Pluswerte an elementarem Jod, die wie unter 5. ausgeführt, auf die Adsorption von Thiosulfat an Aktivkohle zurückgeführt werden können.

0,5 g Kohle 2184, die mit 60,8 mg J_2 beladen war, wurde hierzu mit 10 ml 0,1 n schwefelsaurem Natriumthiosulfat versetzt und 15 min der Reaktion überlassen. Nach Filtrieren und Waschen wurde der Überschuß an Thiosulfat mit 0,1 n Jodlösung zurücktitriert. Die Berechnung ergab in zwei Versuchen Überwerte an J_2 von 15,8 und 19,2 mg.

Das Resultat von Mikroversuchen, bei denen das an Kohle adsorbierte Jod direkt mit Bromschwefelsäure oxydiert wurde, ist in Tab. 3 wiedergegeben. Die mit J_2 beladene Kohle wurde mit 10 ml Wasser, 1 Tropfen Methylorange und verdünnter Schwefelsäure bis zur Rosafärbung versetzt und nach Zusatz von 1 ml frisch bereitetem Bromwasser 30 min der Reaktion überlassen. Das Reaktionsgemisch wurde sodann 4 min gekocht, erkalten gelassen, filtriert und nachgewaschen. Nach Zusatz von KJ (fest) wurde mit 0,005 n Thiosulfatlösung gegen Stärke titriert.

Tabelle 3.

Kohlesorte	gegeben μg J_2	gefunden μg J_2	Differenz J_2 in μg	Differenz J_2 in %
2184 HCl-behandelt. .	533	527	— 6	— 1,1
	531	512	— 19	— 3,4
	525	512	— 13	— 2,5
	529	517	— 12	— 2,3
2184 HCl-behandelt. .	58,7	57,7	— 1,0	— 1,7
	58,7	56,0	— 2,7	— 4,6
2184	103	102	— 1,0	— 1,0
	103	100	— 3,0	— 3,0

Mit dieser Methode werden leichte Minuswerte erhalten, die sicherlich auf die unter 5. untersuchte Adsorption von Jodat an Aktivkohle zurückzuführen sind.

4. Kapazität verschiedener Aktivkohlen für elementares Jod.

Bei den Untersuchungen über die Jodaufnahmefähigkeit wurde allgemein wie folgt verfahren: Genaue Einwaagen der einzelnen Aktivkohlen wurden 5 min mit verschiedenen Jodkonzentrationen intensiv in Berührung gebracht (gleiche Magnetrührer, gleiche Tourenzahl). Nach unmittelbarer Filtration und gründlichem Waschen des Filters bis zur Jodfreiheit erfolgte die titrimetrische Bestimmung des nicht adsorbierten J_2-Gehaltes im Filtrat. Die aus den Ergebnissen errechneten, an den jeweiligen Aktivkohlen adsorbierten J_2-Mengen wurden mit den Kohleeinwaagen in Beziehung gesetzt. Die Prozentangaben bedeuten: Jodaufnahmefähigkeit der Aktivkohle in Prozent des Eigengewichtes der Kohle.

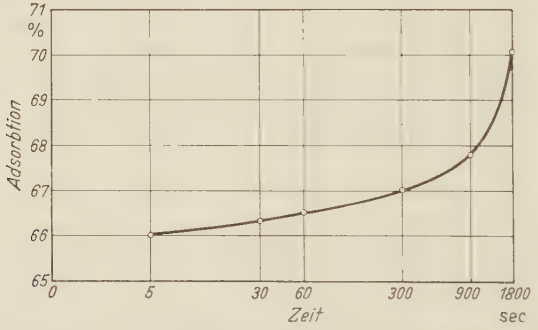


Abb. 1. Aufnahmefähigkeit von Aktivkohle Merck 2184 für elementares Jod in Abhängigkeit von der Rührdauer.

Die Kapazität der Aktivkohle Merck, Präparat 2184 (ungetrocknet) in Abhängigkeit der Rührdauer zeigt Abb. 1.

Unter 6. beschriebene reduzierende Eigenschaften der Aktivkohle 2184 führten zu einer Behandlung des Präparates mit einem Oxydans. 20 g mit Salzsäure vorbehandelte Kohle 2184 wurden mit 10 ml 70%iger Salpetersäure und 100 ml Wasser in der Hitze 3 Std behandelt. Nach 12stündigem Verweilen wurde filtriert und die Kohle gründlich gewaschen (p_H 5). Schließlich gelangte auch nach G. Joachimoglu und T. Takamatsu[5] bei 120° C konstant getrocknete Aktivkohle 2184 zur Verwendung (Wassergehalt des Originalpräparates 15,4%).

Wie Tab. 4 zeigt, ist bei keiner der angewandten, verschieden behandelten Aktivkohlen eine Abhängigkeit der J_2-Aufnahmefähigkeit von der verwendeten Kohlemenge feststellbar. Der Einfluß des p_H-Wertes ist eindeutig: Bei p_H 1 adsorbiert die Kohle stärker als bei p_H 5.

Tabelle 4.

	Kohle 2184 ungetrocknet	Kohle 2184 getrocknet	Kohle 2184 HCl-behandelt	Kohle 2184 HCl- u. HNO_3-behandelt	Kohle IV Knochenkohle	Bemerkung
Prozent Jodaufnahme	66,0	73,5	70,0	69,7	84,0	Kohle Einwaage Mittel 380 mg, 25 ml 0,1 n J_2-Titerlösung, p_H 5
	67,0	71,0	73,7	67,5	78,5	Kohle Einwaage Mittel 70 mg, 5 ml 0,1 n J_2-Titerlösung, p_H 5
	74,5	85,0	76,5	74,0	164,0	Kohle Einwaage Mittel 60 mg, 10 ml 0,1 n J_2-Titerlösung, bei Kohle IV 15 ml, p_H 1

Daß eine bereits mit elementarem Jod beladene Aktivkohle befähigt ist, aus höher konzentrierten Lösungen weiteres elementares Jod zu adsorbieren, zeigen die folgenden Versuche: Die Aktivkohle wurde im ersten Untersuchungsgang mit 100 ml 0,005 n J_2-Titerlosung 15 min von Hand geschüttelt. Nach Filtrieren und Waschen des Filterpapiers bis Jodfreiheit wurde die Kohle mit Filter in gleicher Weise mit 25 ml 0,02 n J_2-Titerlosung (der gleichen Absolutmenge J_2 wie im ersten Untersuchungsgang) behandelt. Wiederum wurde die eingetretene Adsorption durch Differenz bestimmt und der Versuch ein drittes Mal mit 5 ml 0,1 n Titerlösung (gleiche Absolutmenge J_2) in derselben Art wiederholt.

Alle vorhin genannten Kohlen nahmen jeweils aus den höher konzentrierten Lösungen noch Jod, Carbo ossium Schering 02155 nahm insgesamt sogar 175,2% Eigengewichtes, auf.

Ungetrocknete Aktivkohle Merck 2184 zeigte gegenüber dem trockenen Präparat bei Berücksichtigung ihres Wassergehaltes eine verstärkte Jodaufnahmefähigkeit, wobei mit fallender J_2-Konzentration eine steigende Mehradsorption ermittelt ihres wurde.

5. Adsorption von Kaliumjodid-jodatlösungen und Natriumthiosulfatlösungen an Aktivkohle.

Man brachte 5 ml Jodid-, Jodat- und Thiosulfatlösung der jeweils angegebenen Normalität auf 500 mg (von B. Stempel[1] angeführtes Minimum an Kohle) verschieden behandelter Aktivkohle auf, schüttelte 2 min von Hand und filtrierte. Nach dreimaligem Waschen wurden die nicht adsorbierten Jodid-, Jodat- bzw. Thiosulfatmengen im Filtrat titrimetrisch bestimmt. Die daraus berechneten adsorbierten Anteile (ml Maßlösung) sind in Tab. 5 prozentmäßig ausgewertet.

Wie ersichtlich, findet bei allen Lösungen eine nicht unbedeutende Adsorption an den verschiedenen Aktivkohlen statt. Bei Verringerung der Kohlemenge auf 8 mg ist bei Lösungen höherer Normalität erwar-

Tabelle 5.

	Thiosulfatlösung				Jodidlösung				Jodatlösung			
	0,1 n	0,02 n	0,005 n	0,001 n	0,1 n	0,02 n	0,005 n	0,001n	0,1 n	0,02 n	0,005 n	0,001 n
Kohle 2184 unbehandelt	9,5	26,0	80,0	98,5	7,0	31,2	78,6	91,8	16,0	30,0	37,0	42,0
Kohle 2184 unbehandelt, getrocknet bei 120° C	4,0	14,0	46,2	86,8	1,5	15,8	57,3	82,1	16,7	31,0	39,5	46,5
Kohle 2184 unbehandelt, getrocknet bei 180 bis 200° C					4,5	13.2	54.2	78.5				
Kohle 2184 mit Salzsäure beh.	3,1	9,4	17,5	43,9	0,8	3,8	12,5	46,6	7,0	12,0	25,0	43.5
Kohle IV, Knochenkohle	8,0	26,3	65,4	88,4			68,2	80,0	15,0	28,2	35,5	39,5

tungsgemäß eine Adsorption analytisch nicht feststellbar, bzw. diese wird durch die Fehlerbreite der Titration überdeckt.

6. Versuche über reduzierende Eigenschaften der Aktivkohlen gegenüber wäßrigen Lösungen von elementarem Jod und Hypojodit.

In qualitativen Versuchen wurde eine durch die verschiedenen Aktivkohlen hervorgerufene Reduktion des elementaren Jods in Lösungen zu Jodid beobachtet. Quantitative Versuche wurden wie folgt angestellt: 8 mg Kohle 2184 (HCl-behandelt und unbehandelt) wurden mit einer frisch bereiteten J_2-Lösung geschüttelt, stehen gelassen und filtriert. Im Filtrat wurde der Jodidgehalt entweder potentiometrisch mit $KMnO_4$-Lösung oder nach Winkler titriert. Elementares Jod war in keinem Filtrat nachweisbar. Das von der Kohle adsorbierte Jod wurde zur Kontrolle eines

Tabelle 6.

Versuchs-Nr.	Kohle 2184	aufgegeben μg J_2	gefunden		Differenz Totaljod	
			μg J^- im Filtrat	μg J_2 in der Kohle	in μg	in %
1	8 mg, mit HCl behandelt	113	55	56	— 2	— 1,8
2	,,	113	55	56	— 2	— 1,8
3	,,	113	55	56	— 2	— 1,8
4	8 mg, unbehandelt	113	11	100	— 2	— 1,8
5	,,	113	11	100	— 2	— 1,8
6	,,	113	11	101	— 1	— 0,9
7	,,	613	80	527	— 6	— 1,0
8	,,	613	78	548	+ 13	+ 2,1
9	,,	613	78	535	± 0	± 0,0

allfälligen Verlustes des gegebenen Total-Jods entweder nach Ablösen mit Alkali und darauffolgender Bromschwefelsäureoxydation oder durch direkte Bromoxydation an der Kohle und jeweils anschließende WINKLER-Titration bestimmt.

Wie man aus Tab. 6 entnimmt, findet sowohl bei Anwendung HCl-behandelter als auch unbehandelter Kohle 2184 eine Reduktion des elementaren Jods zu Jodid statt. Diese sollte durch intensive Einwirkung von Oxydanzien auf die Präparate ausgeschaltet werden. Bei nachstehenden Versuchen gelangte sowohl mit Salpetersäure als auch mit Wasserstoffperoxyd behandelte Aktivkohle Merck 2184 zur Verwendung.

Der Reduktionsgrad der einzelnen Kohlen wurde wie folgt untersucht: Man gab eine wäßrige Lösung elementaren Jods auf 8 mg Kohle 2184 (verschieden behandelt, siehe Spalte 2 Tab. 7) auf, versetzte mit 10 ml Wasser, schüttelte, filtrierte und wusch das Filter bis zu einem Volumen von 50 ml nach. In gleicher Weise angestellte Prüfungen auf elementares Jod im Filtrat waren negativ. Der Jodgehalt der Kohlen wurde nach dessen Ablösen mit 10 ml 0,05 n Kalilauge und Filtration in der üblichen Weise bestimmt.

Tab. 7 enthält die Ergebnisse. Obwohl bei Versuch 3 und 4 die mit Salzsäure gereinigte Aktivkohle 2184 intensiv mit HNO_3 bzw. H_2O_2 zur Ausschaltung der Reduktionsfähigkeit behandelt worden war, wurden 99 bzw. 95% des gegebenen elementaren Jods zu Jodid reduziert. Die mit Salzsäure behandelte Kohle reduzierte 5—6mal so stark wie die unbehandelte Kohle 2184. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Versuche 1—3 bzw. 4—6 der Tab. 6 überein.

Tabelle 7.

Versuch-Nr.	Kohlemenge 2184	aufgegeben		gefunden				getunden % von Total-Jod
				Filtrat		Kohle		
		μg J_2 direkt titriert	μg Ges. J best. n. WINKLER	in μg	in %	in μg	in %	
1	8 mg, unbehandelt	130	132	12	9,1			
2	8 mg, mit HCl behandelt .	130	132	60	45,5			
3	8 mg, mit HCl und HNO_3 behandelt	135	137	135	98,5	1,6	1,2	99,7
				133	97,1	2,6	1,9	99,0
				135	98,5	1,6	1,2	99,7
4	8 mg, mit HCl und H_2O_2 behandelt	135	137	130	94,9	5,8	4,2	99,1
				130	94,9	5,8	4,2	99,1
				126	92,0	6,9	5,0	97,0

Daß Kohle 2184, sowohl HCl-behandelt als auch unbehandelt, Hypojodit reduziert, zeigen die in Tab. 8 zusammengestellten Versuche. Sie wurden ausgeführt, indem man 5 ml 0,005 n Jodatlösung mit einer gesättigten Kaliumjodidlösung (2 ml) versetzte, ansäuerte und das gebildete elementare Jod durch Zugabe von 2 ml 2 n Kalilauge in Hypojodit umwandelte. Die Lösung wurde nun sofort mit verschiedenen

Kohlemengen gleich lange geschüttelt, filtriert und bis zum Gesamtvolumen von 45 ml 3mal gewaschen. Zur Bestimmung des nicht reduzierten Hypojodits wurde sodann mit 2 n Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit 0,005 n Thiosulfatlösung zurückgemessen (Tab. 8).

Tabelle 8.

Kohlemenge	Verbrauch ml 0,005 n Thiosulfat v. d. Versuch	Mit HCl behand. Kohle, Verbr. ml 0,005 n Thiosulfatlösung, % J_2 nach dem Versuch		Kohle unbehandelt, Verbr. ml 0,005 n Thiosulfatlösung, % J_2 nach dem Versuch	
8 mg	5,04	1,20	24,0	1,74	34,6
16 mg	5,04	0,29	5,8	0,71	14,5
500 mg	5,04	0,00	0,0	0,00	0,0

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir Herrn Prof. Dr. H. Lieb, Universität Graz.

Zusammenfassung.

1. Die Übertragung des von B. Stempel[1] angegebenen Trennungsverfahrens für Jod von Alkali- und Erdalkalihalogeniden mit Hilfe von Aktivkohle Merck (Präparat 2184) in den Mikromaßstab bringt nur in kleinen Flüssigkeitsvolumen befriedigende Ergebnisse. Die Nachprüfung der Makromethode des Autors ergibt stets Unterwerte an Halogenid im Filtrat und dementsprechend erhöhte Jodwerte an der Aktivkohle. Mit zunehmender Kohlemenge (0,5—1,0 g) findet man steigende Minuswerte an Halogenid im Filtrat.

2. Die Bestimmung des von der Kohle adsorbierten Jods durch Ablösen mit Kalilauge ist möglich. Die von B. Stempel[1] angegebene direkte Bestimmung des Jods an Kohle mit Thiosulfat ergibt dagegen Überwerte an Jod, die auf Adsorption des Thiosulfats an der Aktivkohle zurückzuführen sind. Die Bromoxydation des adsorbierten Jods zu Jodat und darauffolgende Bestimmung durch Winkler-Titration zeigt geringe Minusfehler (1—2%), die sich durch das Festhalten des Jodat-Ions an der Kohle erklären lassen.

3. Die Aufnahmefähigkeit verschiedener Aktivkohlen für elementares Jod wird untersucht. Bei p_H 1 wird mehr Jod aus Lösungen adsorbiert als bei p_H 5. Eine bereits mit Jod beladene Aktivkohle ist befähigt, mehrfach aus jeweils höher konzentrierten Lösungen Jod zu adsorbieren. Eine bei 120° C getrocknete Aktivkohle Merck 2184 zeigt eine geringere Jodaufnahmefähigkeit als das Originalpräparat, das 15,4% Wasser enthält.

4. Die Adsorptionsversuche von Jodid-, Jodat- und Thiosulfatlösungen an verschieden behandelten Aktivkohlen beweisen, daß eine exakte analytische Trennung des elementaren Jods von Jodid auf dieser Basis undurchführbar ist. Dies bestätigen auch die durchgeführten Versuche über die Reduktionswirkung der verschiedenen Aktivkohlen gegenüber

wäßrigen Lösungen elementaren Jods. Die Reduktionswirkung wird durch Behandeln der Kohle mit Salzsäure oder auch mit Oxydationsmitteln (HNO_3, H_2O_2) bedeutend erhöht.

Literatur.

[1] Spitzy, H., u. H. Skrube: Publikation in Vorbereitung. — [2] Spitzy, H., H. Skrube u. F. S. Sadek: Mikrochim. Acta (im Druck). — [3] Mantell, C. L.: „Adsorption". Chemical Engineering Series, McGraw-Hill Book Co., Inc., New York and London 1951. — [4] Stempel, B.: Diese Z. **133**, 412 (1951). — [5] Joachimóglu, G., u. T. Takamatsu: Biochem. Z. **134**, 943 (1923). — [6] Nekrassow, B.: Z. physik. Chem. **136**, 18 (1928). — [7] Schulow, N., u. L. Lepin: Z. physik. Chem. **94**, 57 (1920). — [8] Kolthoff, I. M.: Z. Elektrochem. **33**, 497 (1927). — [9] Kolthoff, I. M.: Recueil. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 291 (1929). — [10] Kainz, G., u. A. Resch: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 75 (1952); vgl. diese Z. **138**, 285 (1953). — [11] Daniltschenko, P., u. M. Rawitsch: J. russ. chem. Ges. **61**, 124 (1929); zit. Gmelin: Hdb. d. anorgan. Chem. „Jod". S. 174. Verlag Chemie 1933. — [12] Hiltner, W.: „Ausführung potentiometrischer Analysen". Berlin 1935: Springer-Verlag. — [13] Bechi: zit. nach Gmelin: Hdb. d. anorgan. Chem. „Jod". S. 176. Verlag Chemie 1933.

Dr. Ing. H. Spitzy, Paracelsus-Institut, Chem. Abteilung, Bad Hall, Oberösterreich.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Spektralanalyse. N. P. Jakovleva[1] gibt Arbeitsvorschriften für die *Bestimmung von Nickel und Cer in Magnesiumlegierungen*. Zu den Messungen diente der Spektrograph Q-24. *Nickelbestimmung.* Zur Verwendung kommen die empfindlichen und intensiven Linien: NiI 3619,4; NiI 3524,5; Ni 3492,9 und Ni 3414,8 Å. Als Vergleichslinien dienen die Linien MgI 3330,0 und Mg 3074,0. Zur Verstärkung der Intensität der Nickellinien arbeitet man mit Doppelelektroden, wobei die untere Elektrode flach, die obere halbsphärisch zugeschliffen ist. Beim Arbeiten mit kondensiertem Funken werden folgende optimalen Bedingungen eingehalten: Kapazität 0,003 μ F, Selbstinduktion 80000 cm, Einbrenndauer 30 sec, Belichtungszeit 1,5 min bei einer Plattenempfindlichkeit von 5° nach H und D, Stromstärke 3 Amp und Funkenstrecke 2,5 mm. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt an Hand einer Eichkurve. Der relative Bestimmungsfehler beträgt ± 6,4%. Beim Arbeiten im Wechselstrombogen hält man folgende Bedingungen ein: Einbrenndauer 10 sec, Bogenstrecke 1,5 mm, Stromstärke 2 Amp. Der mittlere Fehler beträgt beim Arbeiten mit den Linienpaaren Ni 3524/Mg 3330 ± 9,6%, mit Ni 3414/Mg 3330 ± 8,7%. Die Linien von Nickel sind im Bogen intensiver als im Funken. Der Wechselstrombogen ist daher zur quantitativen Bestimmung geringer Mengen Nickel geeigneter, jedoch ist die Genauigkeit geringer als beim Arbeiten mit dem Funken. *Zur Bestimmung von Cer* im Konzentrationsbereich von 0,1 – 1% werden die Linien CeII 4186,6;

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1254 (1950) [Russisch].

Ce 4137,6 und Ce I, II 4012,4 Å verwendet; als Vergleichslinie dient Mg I 4167,4 oder Untergrund. Beim Arbeiten im Funkenspektrum sind folgende Versuchsbedingungen einzuhalten: Kapazität 0,023 μ F, Selbstinduktion 80000 cm, Funkenstrecke 2,5 mm, Stromstärke 4 Amp, Einbrennzeit 20 sec, Spalt 0,025 mm. Man arbeitet mit Doppelelektroden wie bei der Ni-Bestimmung. Der mittlere Fehler beträgt beim Arbeiten mit dem Linienpaar Ce 4186,6/Mg 4167,4 $\pm$ 6,5%. Beim Arbeiten im Wechselstrombogen beträgt die Elektrodenentfernung 1,5 mm, Stromstärke 2 Amp, Einbrennzeit 5 sec, Belichtungsdauer 15 sec. Die besten Ergebnisse werden erhalten mit den Linien Ce 4137,6 und Ce 4186,6, wobei die Fehler $\pm$ 9,5 bzw. $\pm$ 10,8% betragen.

Auch V. V. Bogdanova[1] empfiehlt die *spektralanalytische Bestimmung der kleinen Cergehalte (0,1—0,3%) in Magnesiumlegierungen*. Es wird mit einem Quarzspektrographen gearbeitet mittels der Linien Cer 3171 und Sauerstoff II 3377. Die stationäre Kohleelektrode ist zylindrisch und zugespitzt. Die beständige relative Intensität der Linien wird nach 20 sec erreicht. Die Spektren werden bei einer Spaltbreite von 0,03 mm aufgenommen. Die Auswertung erfolgt nach der Methode der drei Standarde. Der mittlere relative Fehler beträgt $\pm$ 5%. Die Methode zeigt eine gute Übereinstimmung mit der chemischen Bestimmung. Unter gleichen Bedingungen kann auch die Bestimmung von *Mangan in Magnesiumlegierungen* mittels der Linien Mn 3033,6 und Mg 3074,1 durchgeführt werden. Der mittlere Fehler beträgt bei 1,0 bis 1,8% Mangan $\pm$ 4,6%.

Die Spektralanalyse von metallischem Zink wird von M. E. Britzke, L. N. Varšavskaja und L. M. Ivancov[2] beschrieben. Man arbeitet mit einem Quarzspektrographen. Als Lichtquelle dient ein Wechselstrombogengenerator. Um das Schmelzen der Elektroden zu verringern, wird in der Verbrennungskette des Generators ein Unterbrecher zwischengeschaltet, wodurch noch gleichmäßigere Arbeitsbedingungen geschaffen werden als im gewöhnlichen Bogen. Die Standardproben werden in der Ammoniumchloridschmelze hergestellt, außer der Zink-Arsenprobe, da Arsen hierbei in Form von $AsCl_3$ flüchtig ist. Man preßt in diesem Fall Feilspäne von Zink und pulverförmiges Arsen zu Briketts und schmelzt diese ohne Ammoniumchlorid. Die Proben werden in Kokillen zu 70 mm langen und 7 mm starken Zylindern gegossen. Man arbeitet bei einer Spaltweite von 0,04 mm, Elektrodenabstand 2,5 mm, Stromstärke 7—8 Amp mit 120 Stromunterbrechungen in der Minute und bei einem Verhältnis von Zündungsdauer zur Pause 1:3. Längere Zündungen führen zum Erwärmen und Schmelzen der Elektroden. Die Belichtungszeit beträgt 1 bis 3 min. Die Beimengungen werden nach der Methode der drei Standarde bestimmt. Zum Photographieren des Zinkspektrums wird ein dreistufiger Abschwächer mit jeweiliger Durchlässigkeit von 100, 20 und 4% benutzt. — *Die Bestimmung von Kupfer* erfolgt nach dem Linienpaar Cu 3247,5 Zn 3075,9. Diese Kupferlinie ist noch ausreichend intensiv im Konzentrationsbereich von 0,001—00,1% und besitzt eine gute Konzentrationsempfindlichkeit. Bei der Photometrierung werden die nicht abgeschwächte Kupferlinie und die Zinklinie nach der zweiten Stufe des Abschwächers verglichen. — *Zur Bestimmung von Cadmium* wird das Linienpaar Cd 2288,0/Zn 2712,5 verwendet. Bei der Photometrierung werden die nicht abgeschwächte Cadmiumlinie und die über die dritte Stufe des Abschwächers photographierte Linie von Zink verglichen. *Die Bestimmung von Eisen* erfolgt nach dem Linienpaar Fe 3581,2/Zn 3075,8. Man vergleicht beim Photographieren die ungeschwächte Eisenlinie und die über die 4%ige Stufe aufgenommene Zinklinie. Bei

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1406 (1950) [Russisch].

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1207 (1950) [Russisch]. Staatl. wissensch. Forsch.-Inst. für Buntmetalle.

mehr als 0,02% Eisen wird die Eisenlinie über die 20%ige Abschwächerstufe photographiert. — *Die Bestimmung von Blei* erfolgt nach den Linien Pb 2833,1/Zn 2712,5, *Antimon* bis zu einer Konzentration von 0,002% nach den Linien Sb 2528,5/Zn 2712,5, *Zinn* bis zu einer Konzentration von 0,0007% nach den Linien Sn 3175,0/Zn 2712,5, *Arsen* bis zu einer Konzentration von 0,007% nach den Linien As 2349,8/Zn 2712,5. Bei der Analyse von Zink auf As, Pb, Sn und Sb werden die nicht abgeschwächten Linien der Beimengungen mit der über die 4%ige Abschwächerstufe photographierte Zinklinie verglichen. Der mittlere Bestimmungsfehler von Pb, Fe, Cd, Sn und As beträgt bis zu einer Konzentration von 0,01% ± 4%, bei niedrigerer Konzentration erhöht sich der Fehler auf ± 6 bis ± 8%.

Für die quantitative Bestimmung von Beimengungen in metallischem Cadmium verwendet V. S. Komissarenko[1] den Spektrographen Q-24 mit einer Spaltbreite von 0,04 mm. Je nach der Konzentration der Beimengungen wird in der Funkenstrecke oder im Wechselstrombogen gearbeitet. Die Elektrodenentfernung beträgt in beiden Fällen 2 mm, die Befunkungsdauer 30 sec, die Belichtungszeit 2 min, Probendurchmesser 5 mm. Beim Arbeiten mit Bogengenerator beträgt die Belichtungszeit 30 sec, der Durchmesser der zylindrischen Proben ist 10 mm. Die Auswertung erfolgt nach der Methode der drei Standarde. Die Spektren der Standarde und der Probe werden auf jeder Platte 2mal aufgenommen. Die Standarde werden durch Gießen in hohen Stahltiegeln hergestellt, wobei zur Verhinderung der Oxydation auf die Oberfläche der flüssigen Legierung Wasserstoff geleitet wird. Die Analyse der Beimengungen erfolgt nach folgenden Linienpaaren: *Blei*, Konzentrationsbereich: 0,004—0,5%, Pb 3683,47 Cd 3535,69 im Funkengenerator, Bestimmungsfehler ± 5,4%; *Kupfer*, Konzentrationsbereich: 0,003—0,5%, Cu 3247,54 Cd 3250,30 im Funkengenerator, Bestimmungsfehler ± 5,4%; *Thallium*, Konzentrationsbereich: 0,005—0,2%, Tl 3519,24 Cd 3499,996 im Funkengenerator, Bestimmungsfehler ± 5,0%; Konzentrationsbereich: 0,0005—0,005%, Tl 3775,72 Cd 3649,597 im Wechselstrombogen, Bestimmungsfehler ± 10,8%; *Zink*, Konzentrationsbereich: 0,11—2,0%, Zn 3345,02 Cd 3250,30 im Funkengenerator, Bestimmungsfehler ± 5,4%; Konzentrationsbereich: 0,005—0,2%, Zn 3345,02 Cd 3298,97 im Wechselstrombogen, Bestimmungsfehler ± 10,8%.

Zur spektralanalytischen Bestimmung von Magnesium in Gußeisen verwendet A. G. Komarovskij[2] als Aufnahmegerät den Quarzspektrographen Typ ISP-22. Die Anregung erfolgt im Feussner-Funken ohne Unterbrecher oder im Wechselstrombogen. Aufnahmebedingungen im Funken: Stromstärke 4,5 Amp, Spannung in der zweiten Wicklung 10600 V, Kapazität des Kondensators 6500 cm, Funkenstrecke 2,5 mm, Spaltweite des Spektrographen 2,5 Teilstriche, vorhergehende Glühdauer der Elektroden 30 sec, Belichtungsdauer 50 sec. Aufnahmebedingungen im Bogen: Stromstärke 4 Amp, Bogenstrecke 2,5 mm, Spaltweite des Spektrographen 2,5 Teilstriche, Glühdauer 10 sec, Belichtungszeit 30 sec. Die obere Elektrode besteht aus einem 8—9 mm starkem Kupferstab, welcher konusförmig zu einer Fläche von 3—4 mm zugespitzt ist. Die untere Elektrode besteht aus der zu untersuchenden Probe. Die Aufnahme der Spektren erfolgt auf Diapositivplatten mit der Empfindlichkeit von 1—2 nach H und D. Zur Magnesiumbestimmung werden die Linienpaare Mg 2802,712/Fe 2806,97 und Mg 2802,712/Fe 2793,89 herangezogen. Die Genauigkeit der Methode beträgt 2,3% bezogen auf den Magnesiumgehalt.

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1260 (1950) [Russisch].

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1132 (1950) [Russisch]. Zentr. wissensch. Forsch.-Inst. für Technologie u. Maschinenbau.

Bei der spektralanalytischen Bestimmung kleiner Borgehalte in zunderfesten Legierungen und legierten Stählen führt die Gegenwart dritter Elemente nach A. G. Komarovskij[1] zur Erhöhung der Intensitätsverhältnisse der Spektrallinien, wodurch eine parallele Verschiebung der Eichkurven, bezogen auf die Eichkurve des binären Systems Eisen-Bor, eintritt. Es muß daher für jede Stahlart nach Standardproben eine besondere Eichkurve angefertigt werden, oder es müssen auf Grund des als bekannt vorausgesetzten Koeffizienten der Parallelverschiebung $1 \log \frac{I_B}{I_{Fe}}$, Parallelkurven ohne Standardproben oder im äußersten Fall nach einem Punkt einer Standardprobe, konstruiert werden. — Die Spektralanalyse wird mit einem Quarzspektrographen, Typ ISP-22, durchgeführt. Das Spektrum wird in einem aktivierten Wechselstrombogen erzeugt. Die Arbeitsbedingungen sind folgende: Stromstärke 6—7 Amp, Bogenabstand 3 mm, Spaltweite 0,01 mm, Brenndauer der Elektroden 15 sec; die obere Elektrode ist ein 8—9 mm starker Kupferstab, zu einer Spitzenfläche von 4 mm konusförmig zugespitzt, die untere Elektrode ist die zu untersuchende Probe. Es wird das Linienpaar B 2496,778, Fe 2493,25 Å benutzt; die Bestimmung der Borkonzentration erfolgt nach der Methode der photometrischen Interpolation. Bei einem Borgehalt von 0,00352% beträgt die Abweichung der einzelnen Bestimmungen ± 0,0001%, der relative Fehler 2,8%.

Nach einer von E. S. Kudelja[2] vorgeschlagenen *spektralanalytischen Methode* können *0,01—1,00% Aluminium in Stählen und Schweißnähten* bestimmt werden. Es wird der Gesamtgehalt von Aluminium im Metall erhalten, d. h. die Summe von gelöstem, freiem Metall und von Oxyd in den nichtmetallischen Einschlüssen. Die Anwendung des kondensierten Funkens als Erregerquelle des Spektrums gibt eine höhere Genauigkeit der Analyse als das Arbeiten mit Wechselstrombogen. Der mittlere Bestimmungsfehler beträgt 1,5 bzw. 2,5%. Die Fehlergröße ist abhängig von der Dauer der einleitenden Befunkung, welche 15—20 sec betragen soll. Die Änderung der Aluminiumkonzentration beeinflußt die Größe des Befunkungsfleckens, bei höherer Konzentration verringert sich der Fleckendurchmesser. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß Chrom und Mangan gleichartigen, aber geringeren Einfluß auf die Fleckgröße ausüben. Nickel zeigt einen umgekehrten Effekt; mit zunehmender Nickelkonzentration in der Legierung vergrößert sich der Durchmesser des Befunkungsfleckens. Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen wird die Verwendung des kondensierten Funkens unter folgenden Bedingungen vorgeschlagen: Transformatorspannung 15000 V, Kapazität 0,005 μ F, Selbstinduktion 0,015 μ H, Funkenstrecke 1,8 mm, Aufnahme ohne Kondensor bei einem Abstand von 250 mm von der Erregungsquelle bis zum Spektrographenspalt, konstante Elektrode kegelförmig zugespitzter Stab aus elektrolytischem Kupfer, Dauer der einleitenden Befunkung 15 sec, Belichtungszeit je nach der Plattenempfindlichkeit 12—30 sec.

V. L. Abramov, V. T. Bogdanova und K. J. Taganov[3] bestimmen *Silicium und Kohlenstoff in schmiedbarem Gußeisen spektralanalytisch*. Zu den Messungen diente der Quarzspektrograph ISP-22 unter Verwendung eines zylindrischen Kondensors. Die Photometrierung der Spektrogramme erfolgt mit dem Mikrophotometer MF-1. — Die Standardproben werden durch Schmelzen im Induktionsofen hergestellt. Die

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1228 (1950) [Russisch]. Zentr. wissensch. Forsch.-Inst. für Technologie u. Maschinenbau.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1224 (1950) [Russisch]. Inst. für Elektroschweißen, Akad. Wiss., UkrSSR.

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1218 (1950) [Russisch]. Armaturenindustrie, Leningrad.

Analysen werden nach der Methode der drei Standarde durchgeführt. Bei der *Siliciumbestimmung* dient als Lichtquelle ein aktivierter Wechselstrombogen, als untere Elektrode wird die zu analysierende Probe verwendet, als obere ein 6 mm starker Kupferstab, der am Rande unter 60° zugespitzt ist. Die Elektrodenentfernung beträgt 3 mm, die Stromstärke 4,5 Amp. Die Aufnahme der Spektren erfolgt mit einem Spalt von 0,02 mm auf Diapositivplatten von 2—3° Empfindlichkeit nach H und D, welche in 3 min bei 18—20° C im Metol-Hydrochinonentwickler entwickelt werden; Vorfunkzeit 30 sec, Belichtungszeit 15 sec. Die Spektren der Standarde und der Proben werden 3mal photographiert. Die Eichkurven werden nach dem Schwärzungsunterschied des Linienpaares Si 2516,1/Fe 2518,1 konstruiert. Man bestimmt Silicium im Konzentrationsbereich von 0,5—1,1%, wobei eine Analyse 20—24 min dauert und der Fehler zwischen ± 0,9 bis ± 2,7% schwankt. — Bei *der Bestimmung von Kohlenstoff* arbeitet man mit einer Elektrodenentfernung von 0,6 mm mit Hochfrequenzfunken bei einer Stromstärke von 0,8 Amp in der Primärwicklung des Transformators. Die Spektren werden bei einer Spaltbreite von 0,02 mm aufgenommen. Die Spektren der Standarde und der Proben werden 5mal aufgenommen. Die Eichkurven werden nach der Schwärzung der Linien C 2296,8/Fe 2298,2 hergestellt. Die Methode ist anwendbar bei Kohlenstoffgehalten von 2,25—3,25%, wobei der Fehler einer Bestimmung ± 6% nicht übersteigt.

Zur spektralanalytischen Bestimmung von Cr, Mn, Ni, Si, Mo, Ti und V in hochlegiertem Stahl arbeiten G. I. Mišarin und K. A. Suchenko[1] mit einem Spektrographen vom Typ ISP-22 bei einer Spaltbreite von 0,01 mm. Als Lichtquelle dient ein Funken, Kapazität 0,01 μF, Transformator 220/12000, Stromstärke in der primären Wicklung des Transformators 2 Amp. Elektroden sind die zu untersuchende Probe und eine konstante Elektrode aus einem 9 mm starken Stab aus Armco-Eisen, der halbsphärisch zugeschliffen ist. Die zu untersuchende, 200—250 g schwere, in eine Kokille gegossene, stabförmige Probe wird am Ende zu einer Fläche von 25 × 30 mm geschliffen. Alle Bestimmungen erfolgen in einer Funkenstrecke von 2,5 mm und einer Einbrennzeit von 2 min. Die Belichtungszeit beträgt bei einer Plattenempfindlichkeit von 2—3° nach H und D 15 sec. Zur Analyse werden folgende Linienpaare herangezogen: *Chrom*, Konzentrationsbereich 18—25%, Cr II 3147,2/Fe II 3154,2, Bestimmungsfehler ± 10%; Cr 2853,2/Fe 2828,6, Bestimmungsfehler ± 2,3%. *Mangan*, Konzentrationsbereich 0,2—1,0%, Mn 2939,3/Fe I 2936,9, Bestimmungsfehler ± 4,3%; *Nickel*, Konzentrationsbereich 8—15%, Ni I 3414,7/Fe I 3407,46 und Ni II 2394,5/Fe II 2391,4, Bestimmungsfehler bei dem ersten Paar ± 8,2%; *Silicium*, Konzentrationsbereich 0,5—2,0%, Si I 2516,12/Fe II 2509,12, Bestimmungsfehler ± 9,2%; *Molybdän*, Konzentrationsbereich 0,10—0,5%, Mo II 2816,15/Fe II 2819,3, Bestimmungsfehler ± 8,2%; *Titan*, Konzentrationsbereich 0,02—0,25%, Ti II 3349,03/Fe I 3399,33 und Ti II 3349,03/Fe I 3407,46, Bestimmungsfehler bei dem ersten Linienpaar ± 8,4%; *Vanadium*, Konzentrationsbereich 0,02—0,25%, V II 3110,7/Fe I 3407,46 und V II 3110,7/Fe I 3083,74, Bestimmungsfehler nach dem zweiten Linienpaar ± 4,5%. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt an Hand einer Eichkurve, welche mit Hilfe von Standardproben aufgestellt wird. Die Gesamtdauer der Bestimmungen beträgt 15 bis 20 min.

P. D. Korż[2] gibt eine Arbeitsvorschrift für die *spektralanalytische Untersuchung von Eisenerzen*. Man verwendet einen Spektrographen mittlerer Dispersion, als Lichtquelle dient der Funken nach Raiski; die Photometrierung erfolgt mit dem

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1256 (1950) [Russisch].

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1215 (1950) [Russisch]. Inst. für Bergkunde und Metallurgie, Magnitogorsk.

Mikrophotometer MF-2. Die zu untersuchende Elektrode wird durch Brikettierung eines Gemisches aus fein zerkleinertem Erz und Kupferpulver unter einem Druck von 500 Atm. hergestellt. Das erhaltene 3 g schwere Brikett von 8 mm Durchmesser wird am Ende zu einer Fläche von 4 × 6 mm zugefeilt. Die konstante Elektrode besteht aus einem 8 mm starkem Kupferstab. Die Analyse erfolgt nach der Methode der drei Standarde. *Zur Bestimmung von SiO_2, MgO und Fe* werden die Linienpaare Si 2881,5/Cu 2824,4; Mg 2802,7 Cu 2824,4 und Fe 2973,2 Cu 2961,2 A gewählt. Die Analysenelektroden werden im Verhältnis Erz zu Kupfer 1:2 brikettiert. Die Befunkungsdauer beträgt 1 min, Belichtungszeit 45 sec. Der mittlere Bestimmungsfehler beträgt bei Si ± 3%, bei Mg ± 4% und bei Fe ± 3%. — *Die Bestimmung von CaO, Al_2O_3 und MnO* erfolgt nach den Linien Ca 3158,9 Cu 3108,6; Al 3082,2/Cu 3108,6 und Mn 2933,1/Cu 2961,2 A. Die Brikettierung der Elektrode geschieht hier im Verhältnis 1:1. Der Bestimmungsfehler beträgt bei Ca 3%, bei Al ± 3,2% und bei Mn ± 2,8%. — Als Funkenparameter werden angegeben: Transformator 110/10000; Kapazität 0,01 μ F; Selbstinduktion 20 Windungen der Standardspule; Funkenstrecke 1,8 mm; Stromstärke 3 Amp. A. Trofimow.

Der Borsäuregehalt im Harn läßt sich nach H.-J. Eichhoff und H. Geil[1] spektralanalytisch bis herab zu 0,005% mit einer Genauigkeit von 8% bestimmen, ohne daß zeitraubende Eindampfung und Veraschung des Harns notwendig wäre. Als Vergleichselement dient Silicium. Bei höherem Borsäuregehalt verdünnt man den Harn mit destilliertem Wasser auf etwa 0,02% und setzt von einer Natriumsilicatlösung von p_H 13—14 soviel hinzu, daß die Mischung genau 4 mg Si enthält. 0,005 ml der Mischung läßt man auf einer Kupferelektrode eintrocknen und verdampft im elektrischen Funken bei 12 kV mit 2 mm Elektrodenabstand. Das Funkenspektrum wird photographiert und die Linien Si I 2435,1 und B I 2497,7 A werden ausgemessen. Aus dem so ermittelten Konzentrationsverhältnis Si:B und der bekannten Si-Konzentration findet man den Borsäuregehalt. Zur Eichung setzt man einem borsäurefreien Harn bekannte Borsäuremengen hinzu. F. Neumann.

Analytische Anwendungen der radiochemischen Arbeitsweise. G. von Hevesy[2] behandelt in einem allgemeinen Aufsatz die vielseitige Anwendung der Radioaktivität insbesonders auch in der analytischen Chemie. So berichtet er von einer der ersten Anwendungen des Prinzips bei in den zwanziger Jahren vorgenommenen Bleibestimmungen in Gesteinen, wo mit Hilfe des Blei-Isotops Ra D, das in gewichtsloser Menge zugesetzt wurde, der Analysengang kontrolliert werden konnte. Weiterhin gibt er Beispiele für die sogenannte Isotopen-Verdünnungsanalyse, der heute insbesondere in der organischen Chemie und in der Physiologie große Bedeutung zukommt. [Bestimmung des Leucingehaltes von Hämoglobin durch Ussing (1939).] Außerordentlich wichtig ist der Nachweis ferner von Elementen durch Radioaktivierung. Der Verfasser berichtet von dem Nachweis geringster Mengen Eu im Gadolinium durch Neutronenaktivierung der Erden. — Die heute zur Verfügung stehenden Uran-Kernreaktoren geben neue Möglichkeiten einer vereinfachten und exakten Spurenanalyse.

J. E. Hudgens jr.[3] gibt einen allgemeinen aber nicht erschöpfenden Überblick über die in der jüngsten Zeit mit Hilfe von *Tracer*-Atomen durchgeführten analytischen Arbeiten. Er unterstreicht den Vorteil des raschen und zum Teil mehr spezifischen analytischen Nachweises der radioaktiven Isotope. Wenn auch die

[1] Biochem. Z. **322**, 494 (1952). Anorg.-chem. Inst., Univ. Mainz.

[2] Chimia (Zürich) **6**, 201 (1952). Stockholm.

[3] Analyt. Chemistry **24**, 1704 (1952). US.-Atom. Energy Comiss., New Brunswick, N. J. (USA).

Genauigkeit der Strahlungsmessung nicht immer die Genauigkeit einer chemisch-analytischen Bestimmung erreicht, so hat der Analytiker doch ein sehr wertvolles Hilfsmittel in der Hand, die Vollständigkeit einer Trennung zu prüfen. Verschiedene Anwendungsmöglichkeiten der Radioisotope werden aufgezeichnet.

Besondere Bedeutung kommen den Untersuchungen zur Isolierung radioaktiver Substanzen von höchster spezifischer Aktivität und der Kennzeichnung von Verbindungen mit „Tracer"-Atomen zu. Es wird weiter auf die Verwendung der Isotopen zur Trennung mittels Ionenaustauscher und die Trennung durch Lösungsmittelextraktion eingegangen. Beispiele für Untersuchungen einer Trennung durch Elektrolyse werden angeführt. Die Technik der Isotopenverdünnungsanalyse und die Verwendung der Indicatoren im Feld der physikalischen Chemie und physiologischen Chemie werden gestreift. Auch wird das Wichtigste über die allgemeine Meßtechnik, d. h. über die Geräte zur Messung radioaktiver Strahlung gesagt. Schließlich werden noch Hinweise auf die Möglichkeiten der Aktivierungsanalyse und deren Grundlage gegeben. W. Herr.

Aktivierungsanalyse. Von W. Herr[1] werden Grundlagen und Anwendungsbeispiele der Aktivierungsanalyse, d. h. speziell der Aktivierung mit Neutronen, gegeben. Unterschieden wird zwischen der in speziellen Fällen möglichen „zerstörungsfreien" Analyse durch Kurvenanalyse der induzierten Strahlung und der allgemeiner anwendbaren Analyse durch Messung der chemisch getrennten Komponenten. Die nach intensiver Pile-Aktivierung erreichbaren Empfindlichkeiten für eine große Anzahl von Elementen werden angeführt. An Hand von Beispielen, unter anderem Bestimmung von Ga und Pd in Meteoren, Au in tierischem Gewebe, Br in Blättern und anderes mehr, werden die Arbeitsweise und die große Leistungsfähigkeit der Methode aufgezeigt. Auf die Untersuchung metallurgischer Probleme und auf Verbindung der Radioaktivierung mit der Fotoplatte zum empfindlichen Nachweis bestimmter Elemente (Li, B) wird hingewiesen. Auch Elemente mit sehr hohem Wirkungsquerschnitt für langsame Neutronen, die keine Radioisotope bilden, können erfaßt werden. Die Schwächung eines Neutronenstrahles wird dann gemessen und so das Element bestimmt. Auch andere Kernreaktionen (γ, n), (n, p), (d, n) sind zur Lösung analytischer Aufgaben geeignet.

G. J. Atchison und W. H. Beamer[2] untersuchten mit Hilfe der Pile-Aktivierung die Verunreinigungen an Spurenelementen eines höchst gereinigten Mg-Metalles. — Bei einem Neutronenfluß von im Durchschnitt $5 \cdot 10^{11}$ pile Neutronen/sec/cm^2 und einer Bestrahlungszeit von 4 Wochen wird die Empfindlichkeit einiger Elemente (die alle eine Halbwertszeit von über 12 Std haben) mit Zahlen belegt.

Es sind dies: As $= 1 \cdot 10^{-9}$ g, P $= 3 \cdot 10^{-9}$ g, Cu $= 3 \cdot 10^{-8}$ g, Fe $= 5 \cdot 10^{-8}$ g, K $= 1 \cdot 10^{-7}$ g, Na $= 1 \cdot 10^{-7}$ g, Sr $= 2 \cdot 10^{-6}$ g, Ca $= 2 \cdot 10^{-6}$ g, Cr $= 5 \cdot 10^{-6}$ g, S $= 1 \cdot 10^{-5}$ g. Die Empfindlichkeit der Eisenbestimmung kann noch durch die auf $7 \cdot 10^{12}$ Neutronen/sec/cm^2 erhöhte Neutronenintensität auf $5 \cdot 10^{-8}$ g mit $\pm$ 10% Genauigkeit gesteigert werden. Die Mg-Metallproben wurden zu je 1,2 g bemessen. Durch Mitaktivierung von reinen Substanzproben (Standardproben) der betreffenden reinen Elemente wurde der Neutronenfluß kontrolliert und gemessen. Auf eine Korrektur für die Neutronenabsorption in der Metallprobe selbst konnte verzichtet werden. Dagegen wurden die Abfallkurven und Al-Absorptionskurven der Standard- und der Analysenproben aufgenommen und die Identität sichergestellt. Die radioaktive Messung geschah mit einem Glimmerzählrohr; alle Proben wurden auf gleiche Schichtdicke bezogen. Der chemische Trennungsgang für jedes angegebene Element wird aus-

[1] Angew. Chem. **64**, 679 (1952). Max Planck-Inst. f. Chem., Mainz.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1812 (1952). Dow Chemical Co., Midland, Mich. (USA).

führlich beschrieben. Er vollzieht sich nach den üblichen analytisch-chemischen Verfahren. Die zugesetzten Trägermengen liegen stets in der Größenordnung von 25—50 mg. Speziell bei der Isolierung des Radiophosphors wurde auch darauf geachtet, daß der durch (n, γ)-Kernreaktion entstandene Radiophosphor, der seinen chemischen Zustand teilweise geändert hat, wieder in die Orthophosphatverbindung zurückgeführt wurde. — Enthält die Mg-Probe Chloratome, so wird durch gleichfalls stattfindenden Kernprozesse ^{35}Cl (n, p) ^{35}S und ^{35}Cl (n, α) ^{32}P eine Fehlerquelle in der Bestimmung des Phosphors und des Schwefels auftreten. Auch die Kernreaktion ^{32}S (n, p) ^{32}P muß in einer P-Kalkulation berücksichtigt werden. Die Größenordnung der so auftretenden Fehler konnte durch gleichzeitige Aktivierung von NaCl und $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ bestimmt werden. Die Gegenwart von 1 μg Cl kann eine Menge von 42 μg S vortäuschen, aber von nur 0,005 μg P. Die Gegenwart von 1 μg S würde den scheinbaren P-Gehalt um 0,015 μg erhöhen. Auch Na kann in einer an Magnesium reichen Probe durch Neutronenaktivierung nicht exakt bestimmt werden, da die Reaktion ^{24}Mg (n, p) ^{24}Na zusätzlich zur (n, γ)-Reaktion eine ^{24}Na-Aktivität erzeugt. W. Herr.

Massenspektrometrie. Eine verbesserte *Rechenmethode zur Auswertung von massenspektrometrischen Analysen* mit Hilfe einer Rechenmaschine beschreiben E. C. Daigle und H. A. Young[1]. Es ist mit diesem Verfahren möglich, eine 24-Komponenten-Matrix in 2 Std in eine reduzierte Form zu bringen und mit dieser 24 Bestandteil-Analysen in 30 min auszurechnen. Wegen der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Über eine verbesserte Methode zur Kohlenwasserstoff-Gruppenanalyse mit Hilfe des Massenspektrometers berichten H. E. Lumpkin, B. W. Thomas und Annelle Elliot[2]. Sie verwenden die Methode von R. A. Brown[3] für Primärbenzine zur Gruppenanalyse. Zuerst werden die Olefine durch Feststellung der Bromzahl bestimmt, dann durch Bromierung und Dampfdestillation entfernt. Sodann kann die massenspektrometrische Bestimmung der Aromaten, Paraffine, Naphthene und kondensierten Naphthene erfolgen. Für Paraffine benutzten die Verf. die m/e-Werte 43, 57 und 71, für die Naphthene die Massen 55, 69 und 83, für die kondensierten Naphthene m/e 67, 81 und 95, während die Aromaten nach H. E. Lumpkin und B. W. Thomas[4] bestimmt werden. Als Eichsubstanzen für die kondensierten Naphthene dienten cis- und trans-Dekalin, Hydrindan und Dicyclooktan. Für die Paraffine wurden 51, für die Naphthene 40 und die Aromaten 36 Eichsubstanzen verwendet. Die Brownsche „Coda"-Gruppe[2] wird nicht berücksichtigt. Eine Berechnungsmatrix für Bereiche bis C_6 — 205° C, in welcher die Gruppenpeaks-Werte durch 100 dividiert sind, ist nachfolgend aufgeführt:

	Paraffin	Naphthen	kondensiertes Naphthen
Σ 43	24,9	2,5	0,3
Σ 55	2,3	15,8	4,6
Σ 67	0,1	1,0	10,6

Die Zeiterfordernis beträgt für eine Bestimmung 2 Std, die Genauigkeit etwa ± 10%.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1190 (1952). Magnolia Petroleum Co., Beaumont, Tex. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1389 (1952). Humble Oil and Refining Co., Baytown, Tex. (USA).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 430 (1951); vgl. diese Z. **135**, 120 (1952).

[4] Analyt. Chemistry **23**, 1738 (1951); vgl. diese Z. **137**, 204 (1952/53).

Über die Identifizierung von Thiophen- und Benzolhomologen mit Hilfe des Massenspektrometers und ergänzender chemischer und physikalischer Untersuchungen berichten J. W. Kinney jr. und G. L. Cook[1]. Für 27 Thiophene und 35 Aromaten werden Schemata für die massenspektrometrische Analyse gegeben. Zusammen mit der Methylierung, der Hydrierung und der Herstellung der Quecksilberacetatderivate ist die Identifizierung aller Thiophene im Molgewichtsbereich von 126—154 möglich. Die Substituenten der Benzolhomologen können aus dem massenspektrometrischen Schema in Verbindung mit einem Infrarotspektrum oder durch Oxydation zur entsprechenden Carbonsäure identifiziert werden. Für die massenspektrometrischen Bestimmungen werden 11 Peaks herangezogen. Es sind dies: der Grund-peak, der parent-peak, parent-peak weniger 1, parent-peak weniger 31 und die Peaks 85, 84, 79, 78, 59, 43 und 41. Der Grund-peak entsteht im allgemeinen bei Benzolen durch Bruch einer α-Bindung, doch kommt auch Aufspaltung der β-Bindung vor (z. B. bei Toluol), während der Bruch der β-Bindung der Regelfall bei den Thiophenen ist. Der Parent-peak wird durch das Molekül selbst bedingt. Der Parent-peak weniger 1 entsteht durch Abspaltung eines H-Atoms. Er beträgt bei Benzolhomologen 1—4% des Base-peak (Grund-peak), bei Thiophenhomologen 2—50%, er ist klein, wenn nur eine einzige Seitengruppe vorhanden ist, die größer als Äthyl ist. Parent-peak weniger 31 ist größer als der parent-peak, wenn ein Benzol- oder Thiophen-Homologes neben einer anderen Gruppe eine Isopropylgruppe enthält, oder wenn eine tert. Butylgruppe vorhanden ist. Zur weiteren Identifizierung der Thiophene dienen dann die peaks 85, 84, 59; für Benzole 79, 78 und 43, während peak 41 groß ist (über 10% des Grund-peaks) wenn eine tert. Butylgruppe oder 2 Isopropylgruppen am Ring sitzen. Die Lokalisierung der Seitenketten erfolgt durch Hydrierung, Methylierung und die Quecksilberacetatderivate. Die Quecksilberderivate[2], bei 25° C hergestellt, geben die Zahl der 2,5-Wasserstoffe, sofern sie vorhanden sind, sonst die 3,4-Wasserstoffe an. Alle vorhandenen H-Atome werden bei 60° C ausgetauscht. Das methylierte Thiophen wird durch Reduktion des Aldehydes, der nach W. J. King und F. F. Nord[3] dargestellt wurde, bereitet. Ist der 59-peak nach der Methylierung kleiner als das 1,5fache des Originales, dann trat die Methylgruppe in 2- oder 5-Stellung ein. Um 2,3- und 2,4-disubstituierte Thiophene zu unterscheiden, ist die Raney-Nickel-Hydrierung nach F. F. Beicke und D. G. Sheets[4] anzuwenden. Das hydrierte Produkt (Alkan) wird massenspektrometrisch identifiziert. Die Verf. führen die Identifizierung zweier unbekannter Thiophene aus Erdöl als Beispiel an. J. Rasch.

Polarographie. *Zur Polarographie sehr stark verdünnter Lösungen* ($< 10^{-6}$ m), vor allem radioaktiver Verbindungen, haben M. T. Kelley und H. H. Miller[5] einen Registrierpolarographen besonders hoher Empfindlichkeit konstruiert und beschrieben. Er ist gegenüber üblichen Modellen zusätzlich mit einer einstellbaren, dann aber automatisch arbeitenden Kapazitätsstromkompensation ausgestattet und erlaubt im Bereich von + 3,0 bis — 4,5 V zu messen. Sein Registriergerät (Brown Recorder mit Vorverstärker nach F. J. Rosenbaum und L. Stanter[6] mit einigen neuen Verbesserungen) ist mit einem „curve-follower" nach Th. Corr jr.

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1391 (1952). Petroleum and Oil-Shale Exper. Stat., Bur. of Mines, Laramie, Wyo. (USA).

[2] Steinkopf, W., und A. Killingstad: Liebigs Ann. Chem. **532**, 288 (1937).

[3] J. org. Chemistry **13**, 635 (1948).

[4] J. Amer. chem. Soc. **71**, 4010 (1949).

[5] Analyt. Chemistry **24**, 1895 (1952). Carbide and Carbon Chemicals Co., Oak Ridge, Tenn. (USA).

[6] Analyt. Chemistry **19**, 794 (1947).

und D. C. Smith[1] als Zusatz ausgestattet. Dies ermöglicht, den an einer Blindprobe festgestellten Grundstrom so auszusteuern, daß lediglich die Differenz der Polarogramme zwischen Blind- und Analysenprobe aufgezeichnet wird. — Auf diese Weise werden Analysen von $2 \cdot 10^{-7}$ bis $2 \cdot 10^{-6}$ m Bleilösungen mit einer Genauigkeit von ± 20% (bis zu 10% an der oberen Gehaltsgrenze) möglich. — Der Diffusionsstrom ist konzentrationsproportional, der Diffusionskoeffizient nimmt jedoch mit steigender Verdünnung ab. — Das Gerät wird ausführlich beschrieben.

K. Cruse.

In einer polarographischen Studie der Komplexbildung von Quecksilber mit Äthylendiamintetraessigsäure stellen B. Matyska und I. Kössler[2] fest, daß bei Verwendung von Quecksilbertropfelektroden die Äthylendiamintetraessigsäure eine anodische polarographische Stufe bildet, deren Halbstufenpotential vom p_H-Wert abhängig ist. Es wird die Existenz folgender Komplexe angenommen: HgY^{2-}, $HgHY^{-}$, $HgOHY^{3-}$ (H_4Y = Äthylendiamintetraessigsäure). Als Bezugselektrode diente außer der Kalomelelektrode meist die Quecksilber(I)-sulfatelektrode in gesättigter Kaliumsulfatlösung. Bei den Bestimmungen wurde darauf geachtet, daß eine Polarisierung der Bezugselektroden durch Quecksilber(I)-sulfat oder Kalomelbrei unterdrückt wurde. Die Berechnung der den folgenden Reaktionen entsprechenden Komplexitätskonstanten K für 20° C und die Ionenstärke $\mu = 0{,}1$ (KNO_3) ergaben folgende Werte:

$$Hg^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons HgY^{2-} \quad : \log K_{HgY} = 15{,}7$$
$$Hg^{2+} + HY^{3-} \rightleftharpoons HgHY^{-} \quad : \log K_{HgHY} = 9{,}0$$
$$Hg^{2+} + H_2O + Y^{4-} \rightleftharpoons HgOHY^{3-} + H^{+} \quad : \log K_{HgOHY} = 6{,}8.$$

Eine indirekte polarographische Bestimmungsmethode von Schwefelwasserstoff in der Luft empfehlen J. Roubal, J. Zdražil und F. Pícha[3]. Die schwefelwasserstoffhaltige Luft wird in 2 Absorptionsgefäßen[4] durch 0,01 n Natronlauge (das erste Gefäß enthält 10 ml, das zweite 5 ml) unter Kühlung auf 0° C mit einer Geschwindigkeit von 2,5 l/Std geleitet. Hierauf mischt man 5 ml des Inhaltes beider Gefäße mit 5 ml $8 \cdot 10^{-4}$ m Cadmiumchloridlösung, die 0,1 m Kaliumchlorid und 4 m Essigsäure enthält. Nach Entfernung des Sauerstoffs durch Wasserstoff wird polarographiert. Der Unterschied der Stufenhöhe der reinen Cadmiumlösung und der mit der Probe versetzten Lösung ist ein Maß für den Schwefelwasserstoffgehalt der Luft.

H. Kurtenacker.

Bei der polarographischen Bestimmung von Blei in manganhaltigen Kupfer-Beryllium-Legierungen werden nach M. M. Lazarev[5] Eisen und Kupfer vorher abgetrennt. Die anderen Elemente besitzen ein größeres negatives Potential als das Reduktionspotential von Blei in salzsaurer Lösung ist und wirken daher nicht störend. — Man löst 10 g Bronze oder 5 g Legierung in 50—55 ml bzw. 25—30 ml Salpetersäure (1,4), gibt 30 ml 25%ige Ammoniumchloridlösung zu, verdünnt mit Wasser auf 150 bis 200 ml, überführt Kupfer durch Zugabe von 25%igem Ammoniak in den Ammoniakkomplex, erwärmt 15—20 min auf 80—90° C und filtriert die Hydroxyde ab.

[1] Rev. sci. Instruments **18**, 173 (1947).

[2] Coll. czechoslov. chem. Commun. **16**, 221 (1951); Chem. Listy **45**, 254 (1951). Physikal-chem. Inst., Univ. Prag.

[3] Chem. Listy **46**, 646 (1952) [Tschechisch]. Inst. f. Arbeitsheilkunde, Gottwaldov.

[4] J. Roubal, J. Zdražil und F. Pokorný: Pracovní lékařství (Arbeitsheilk.) **2**, 82 (1950).

[5] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1004 (1950) [Russisch]. Metallwalzwerk, Werchne-Saldinsk.

Der Niederschlag wird in verdünnter Salzsäure (1:1) gelöst, die Lösung auf 15 bis 20 ml eingedampft und nach dem Abkühlen in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt. Nun wird in kleinen Mengen reduziertes Eisen bis zur Entfärbung der Lösung zugegeben, nach Aufhören der Wasserstoffentwicklung bis zur Marke verdünnt und gut durchgemischt. Man versetzt 20 ml der filtrierten Lösung mit 5 Tropfen 0,2%-iger Tischlerleimlösung, überführt in einen Elektrolyseur und polarographiert je nach der Bleikonzentration bei einer Galvanometerempfindlichkeit von 1/25 bis 1/50. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt durch Zugabe steigender Mengen $PbCl_2$-Lösung (1 g Pb im Liter) aus einer Mikrobürette und Feststellung des Umrechnungsfaktors aus der Zunahme der Stufenhöhe. Es wird fast so viel $PbCl_2$-Lösung zugegeben als in der zu untersuchenden Lösung Blei enthalten ist, so daß die Gesamtstufenhöhe doppelt so groß ist, wie die ohne Bleizugabe erhaltene Stufe.

A. Trofimow.

Die polarographische Bestimmung von Zirkon in Magnesium-Legierungen läßt sich nach R. P. Graham, E. van Dalen und A. M. C. Upton[1] indirekt vorteilhaft ausführen, wenn das Zr mit m-Nitrobenzoesäure gefällt, der Niederschlag filtriert, mit Salzsäure versetzt und die m-Nitrobenzoesäure dann in üblicher Weise polarographiert wird. 5 g Legierung werden hierzu in 25 ml Wasser mit insgesamt etwa 35 ml 16 m Salpetersäure portionsweise behandelt. Das „unlösliche" Zr wird abfiltriert und mit 2 m Salpetersäure nachgewaschen. Sämtliches Filtrat mit Waschwassern wird mit 2 m Salpetersäure auf 250 ml aufgefüllt. 25 ml dieser Lösung werden mit Ammoniaklösung (1:1) neutralisiert (Kongorot), so daß noch kein Zr gefällt wird. Nach Zugabe von 20 ml 2 m Salzsäure und 10 g Ammoniumnitrat wird mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt, dann wird unter Rühren zum Sieden erhitzt und mit 100 ml 1%iger wäßriger m-Nitrobenzoesäurelösung 5 min beim Sieden gehalten. Die Fällung wird durch einen Gooch-Tiegel abfiltriert, nachgewaschen und schließlich mit 25 ml 6 m Salzsaure in der Wärme gelöst. Die Lösung wird wiederum mit Ammoniaklösung 1:1 und Kongorot neutralisiert und auf 250 ml aufgefüllt. 25 ml dieser Lösung werden mit 50 ml 0,2 m Kaliumchloridlösung, 10 ml 0,2 m Salzsäure und 1 ml 0,75%iger Gelatinelösung vermischt, auf 100 ml aufgefüllt (p_H 1,8) und nach 15 min Belüften mit Stickstoff polarographiert. Mittels Eichkurve an Zirkonnitrat kann dann aus der ersten Reduktionsstufe der m-Nitrobenzoesäure bei −0,2 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen, der Zr-Gehalt bestimmt werden[2]. Die Stufenhöhe ist der Konzentration bis zu 10^{-4} m streng linear proportional. Mg, Zn, Ce^{III} und 3wertiges Plutonium stören nicht, wohl dagegen Hg, Sn und Hafnium. Bei zu geringem Säuregehalt wird auch Thorium gefällt, bei zu starker Acidität treten Zr-Verluste auf. Das „unlösliche" Zr macht nur 0,01—0,1% aus und kann nur nach zusätzlicher Schmelze erfaßt werden.

Die Genauigkeit der Methode wird nicht angegeben, die Ergebnisse stimmen mit colorimetrischen Bestimmungen mit Alizarinrot S zwischen 2 und 7% überein.

Geringe Zinngehalte in Zink-Spritzgußlegierungen (0,0003—0,003%) werden nach A. J. Sietnieks[3] mit einer Fehlerbreite von ± 5% in folgender Weise bestimmt: 100 g Legierung, am besten als Drehspäne, werden in einem Dreilitergefäß mit 330 ml konz. Salzsäure unter Kühlen gelöst. Ungelöstes Kupfer und Zinn werden

[1] Canad. J. Chem. **30**, 1069 (1952). Hamilton College, McMaster Univ., Hamilton, Ont. (Canada).

[2] Page, J. E., J. W. Smith und J. G. Waller: J. physic. Colloid Chem. **53**, 545 (1949).

[3] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **6**, 1217 (1952). Huskvarna Vapenfabriks AB, Huskvarna (Schweden).

durch ein Jenaer Glasfilter abfiltriert und mit insgesamt 500 ml Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag wird dann in 15 ml konz. Salpetersäure gelöst, die Lösung wird auf 3 ml eingeengt und zwecks Vertreiben der Salzsäure noch zweimal mit je 5 ml Salpetersäure auf 3 ml abgedampft. Nach Zugabe von abermals 5 ml Salpetersäure wird auf etwa 50 ml verdünnt und über Nacht stehen gelassen. Die gefällte Metazinnsäure wird nun mit Filterflocken durch ein dichtes Filter quantitativ abfiltriert, durch Waschen mit einer Lösung, die 5% Ammoniumnitrat und 2% Salpetersäure enthält, vom Kupfer befreit und im Platintiegel auf 500 bis 600° C geglüht, anschließend im Silbertiegel, der in einen Porzellantiegel eingesetzt ist, mit 0,2—0,3 g Natriumhydroxyd geschmolzen. Die Schmelze ist in wenigen Minuten fertig, wird in 3—4 ml Wasser aufgenommen, durch Erwärmen gelöst, der Tiegel wird mit 3 ml konz. Salzsäure nachgewaschen und die Lösung nach Zusatz von 1 ml Überchlorsäure zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 10 ml einer Lösung versetzt, die aus 330 ml konz. Salzsäure, 100 ml 2%iger Gelatinelösung und 570 ml Wasser besteht, und in dieser Lösung wird in üblicher Weise polarographiert.

Blei, Zink, Kupfer und Nickel in Aluminiumlegierungen lassen sich nach R. Manuele und J. Sosa[1] *polarographisch* in folgender Weise bestimmen: Zunächst wird die Probe (0,25 g) mit 10%iger Natronlauge (25 ml) behandelt, wodurch Zn und ein Teil des Pb in Lösung gehen. Man verdünnt auf das Doppelte, filtriert, wäscht 3mal mit 10 ml 1,5%iger Natronlauge und stellt den p_H-Wert des Filtrats mit konz. Ameisensäure auf 4 ein. Diese zu 100 ml ergänzte Lösung wird zwischen — 0,2 und — 1,3 V polarographiert (m = 1,71 mg Hg sec^{-1}, t = 4,8 sec) und aus der Stufenhöhe bei — 1,0 V das Zn, bei — 0,45 V der Pb-Anteil bestimmt. Die ungelösten Anteile werden mit Salzsäure 1:1 (20 ml) unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat 15 min auf dem Wasserbad erwärmt, die Probe wird auf 50 ml verdünnt und ebenfalls filtriert. Dann wird zur Trockne eingedampft und mit 50 ml einer Lösung von 27 g Ammoniumchlorid und 35 ml konz. Ammoniak je Liter aufgenommen. Es wird wiederum filtriert, mit Ammoniumsalzlösung nachgewaschen und auf 100 ml aufgefüllt. Die Lösung wird zwischen 0 und — 1,4 V polarographiert, so daß aus der Stufenhöhe bei — 0,45 der Cu- und bei — 1,1 V der Ni-Gehalt ermittelt werden können. Der auch in Salzsäure unlösliche Rest enthält noch Blei und wird daher mit konz. Ameisensäure (20 ml) 15 min auf dem Wasserbad erwärmt, die Lösung wird abfiltriert, mit heißem Wasser nachgewaschen, mit 10%iger Natronlauge auf p_H 4 eingestellt und aus dieser Lösung der Restbleigehalt polarographisch bestimmt.

Zweckmäßig wird mit Blindproben verglichen. Die Stufenhöhen aller 4 Elemente sind unter diesen Bedingungen in den vorkommenden Konzentrationsbereichen linear proportional dem Gehalt. Ein Mg-Gehalt unter 1% stört nicht, Si kann sogar bis zu 15% zugegen sein. Ein Gehalt von 2 mg Fe neben je 5 mg Cu und Ni sowie 20—30 mg Pb stört ebenfalls nicht. Die Ergebnisse der Cu- und Ni-Bestimmungen stimmen mit den Standardmethoden sehr gut überein. Die maximalen Abweichungen betragen 2 Einheiten in der ersten Dezimale des Gehalts.

E. C. Mills und S. E. Hermon[2] geben eine neue Vorschrift zur *polarographischen Bestimmung von Nickel in Aluminiumlegierungen* an, bei der unter Verzicht auf große Schnelligkeit der Analyse besonderer Wert auf eine sorgfältige Voranalyse gelegt wird und dank dieser die Genauigkeit erhöht ist. Die Vorbereitung der

[1] An. Asoc. quím. argent. **40**, 163 (1952). Lab. de Ensayos de Materiales e Investig. Tecnol. Provincia Buenos Aires, La Plata (Argentinien).

[2] Metallurgia (Manchester) **46**, 259, 266 (1952). High Duty Alloys Ltd., Slough, (England).

Proben ist folgende: 1 g Legierung mit weniger als 0,2% Cu und 3% Si wird mit 5 g Natriumhydroxydplättchen in 30 ml heißem Wasser gelöst, mit 5 ml Wasserstoffperoxyd 2—3 min gekocht, mit heißem Wasser auf 150 ml verdünnt, wiederum 2—3 min gekocht und dann absitzen gelassen. Enthält die Legierung mehr Cu, aber weniger als 1,5% Si, so wird 1 g mit 9 ml 50%iger Schwefelsäure und 20—30 ml 50%iger Salpetersäure gelöst, bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen eingedampft, schnell abgekühlt, auf 70—80 ml verdünnt, mit 3,0 ml 50%iger Salpetersäure versetzt und bis zur klaren Lösung der Salze erwärmt. Nach Verdünnen auf 150 ml wird Cu elektrolytisch (20—30 min bei 4 Amp an Pt-Netzelektroden) entfernt. Aluminium mit 16 g Natriumhydroxyd in Aluminat übergeführt und dann mit 5 ml Wasserstoffperoxyd 1—2 min gekocht. Sehr große Cu-Gehalte (über 1%) können auch mit Al-Folie entfernt werden. Die Lösung wird mit 8 ml 50%iger Schwefelsäure gekocht, bis alle Sulfate gelöst sind und nach Zugabe der Al-Folie 20—30 min kurz vor dem Sieden gehalten. Cu und Folienreste werden abfiltriert, das Filtrat wird quantitativ mit Waschwasser gesammelt, wenn nötig auf 150 bis 200 ml eingeengt und mit 21 g Natriumhydroxyd versetzt. Enthält die Legierung mehr als 1,5% Si, dann wird dieses mit ausreichend viel Flußsäure entfernt, vor der Hydroxydfällung wird stark eingeengt und 5—10 min vorsichtig abgeraucht. Ein größerer Cr-Gehalt stört nicht, wenn die in Säure gelöste Legierung nach Fällen der Hydroxyde mit so viel Wasserstoffperoxyd gekocht wird, daß sämtliches Cr in Chromat übergeführt wird. Ist Sn zugegen, so wird in 9 ml 50%iger Schwefelsäure und 30 ml Brom-Bromwasserstoffsäuremischung (1:9) gelöst und wiederholt mit diesem Gemisch abgeraucht. Hierauf wird Cu wie angegeben abgeschieden.

Zur polarographischen Nickelbestimmung werden die Niederschläge quantitativ durch gehärtete Filter abfiltriert, vollständig in 10—12 ml-Portionen eines Gemisches aus konz. Salzsäure, Wasserstoffperoxyd (20%ig) und Wasser im Verhältnis 1:1:8 gelöst und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 7,5 ml 10%iger Salzsäure und 7,5 ml Wasser in der Wärme behandelt und dann mit 9 ml 25%iger Pyridinlösung und Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil wird filtriert, besser abzentrifugiert, 10 ml davon werden mit 0,5 ml 0,5%iger Gelatinelösung vermischt. Nach Belüften mit Stickstoff wird von —0,5 bis —1,3 V bei starker Dämpfung und notfalls mit Gegenstromkompensation polarographiert. In Anwesenheit von Kobalt polarographiert man von —0,5 bis —1,1 V und gibt eine entsprechende Menge Kobaltlösung von bekanntem Gehalt zum Standard. K. Cruse.

Zur polarographischen Bestimmung von Kupfer in Stahl, Gußeisen und Erzen löst man nach I. V. Tananaev, K. A. Matveeva und A. B. Djukov[1] im 100 ml-Meßkolben 0,5 g Stahl in 20 ml Salzsäure (1:1), gibt zur Oxydation von Sulfiden 4 ml Salpetersäure (1,4) zu und kocht zur Entfernung der Stickoxyde. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 20 ml Ammoniak (D 0,91), ergänzt zur Marke und filtriert. 5 ml Lösung werden im Elektrolyseur mit 5 Tropfen gesättigter Natriumsulfitlösung und 1 Tropfen 2%iger Gelatinelösung versetzt und im Potentialintervall von 0 —0,80 V polarographiert. Gleichzeitig wird die Analyse von entsprechenden Standardproben durchgeführt. Die Stufenhöhe von Kupfer ist bis zu einem Gehalt von 0,8% proportional der Konzentration. Die Bestimmungsdauer beträgt 40 min, die Genauigkeit beläuft sich auf 0,01—0,02%. A. Trofimow.

Neue Versuche über *die polarographische Analyse in wasserfreiem Methanol, Äthanol und vor allem in Aceton* wurden von P. Arthur und H. Lyons[2] unternom-

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1003 (1950) [Russisch]. Metallurgisches Werk, Novo-Tagilsk.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1422 (1952. Oklahoma Agricult., Mechan. College, Stillwater, Okla. (USA).

men. Reproduzierbare Polarogramme lassen sich nur dann gewinnen, wenn nicht allein der Spannungsabfall in der Lösung mit berücksichtigt wird, der zufolge des oft auf viele Kiloohm erhöhten inneren Widerstands der Zelle beträchtlich sein kann, sondern auch eine besonders sorgfältige Belüftung der Lösung mit reinstem Stickstoff oder Wasserstoff erfolgt. Der Widerstand der Zelle kann durch Annähern der Tropfcapillare an die Oberfläche der Bodenelektrode auf 5—6 mm oft nur unzureichend klein gehalten werden. Stärkere Annäherung führt jedoch zu Störungen durch erneute Reduktion anodisch abgeschiedener Reaktionsprodukte. Die Belüftung mit Stickstoff über eine Fritte während 15 min reicht nur dann aus, wenn der Stickstoff selbst und auch der Stickstoffbehälter mit ungewöhnlicher Sorgfalt gereinigt werden. Auch dann treten zuweilen noch erhebliche Störungen auf, die auf einen Gehalt an organischen Peroxyden oder an Wasserstoffperoxyd zurückgeführt werden, die besonders bei Anwesenheit geringster Feuchtigkeitsmengen entstehen sollen. Das Bodenquecksilber wird daher erst nach ausreichendem Belüften der Lösung zugegeben, dann wird noch 1 min belüftet, nach Zugabe der Probelösung zur Leitsalzlösung wird weitere 15 sec belüftet, d. h. eigentlich nur durchgemischt, und dann das Polarogramm in Stickstoffatmosphäre aufgenommen.

Im Verlauf der Aufnahme des Polarogramms ändert sich das Potential des Anodenquecksilbers beträchtlich, da schwerlösliche Oxydationsprodukte, z. B in Aceton, nicht entstehen. Zur Ermittlung von Reduktionspotentialen wird das Anodenpotential daher laufend mit Hilfe einer Kalomelelektrode gemessen, die aus einem Gemisch von festem Lithiumchlorid, Kalomel und Quecksilber besteht und darüber mit Lithiumchlorid und Kalomel gesättigtes Aceton (6 g Kalomel — 1,5 g LiCl je 100 ml Aceton) enthält und über einen mit Leitsalzlösung gefüllten Heber mit der Zelle verbunden wird. Derartige „gesättigte" Aceton-Kalomel-Bezugselektroden erwiesen sich als sehr gut reproduzierbar und konstant. Sie sind um wenigstens 0,230 V edler als das Anodenquecksilber.

Polarographiert wurde (mit $m^{2/3}\, t^{1/6} = 2{,}13$ bei — 1,5 V) 0,002 m Pb^{2+}-Lösung in Methanol und in Äthanol mit 1 m Lithiumchlorid (je Kilogramm Alkohol) als Leitsalz, ferner 0,005 m Cd-Lösung in Methanol und in Äthanol mit 0,1 m Lithiumchlorid sowie 0,001 m Cd-Lösung in Eisessig mit 0,1 m Lithiumchlorid je Kilogramm Lösungsmittel. Die Halbstufenpotentiale liegen in der gleichen Reihenfolge bei 0,36, 0,36, 0,66, 0,63 und 0,76 Volt gegen die Bodenelektrode gemessen. In mit Lithiumchlorid gesättigtem Aceton wurden die Halbstufenpotentiale von Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, Valeryl-, Benzoyl- und β-Phenylpropionylchlorid, sowie von Acetyl-, Propionyl- und Benzoyl-Bromid bei 30° C bestimmt, die zwischen den Konzentrationen 3 und $7 \cdot 10^{-3}$ m für die Chloride sämtlich bei etwa 1,0 V und für die Bromide wenig niedriger liegen. Die Säurehalogenide können daher nicht nebeneinander bestimmt werden. Ihr Gesamtgehalt wird auf etwa 5% genau erfaßt. Die Änderung des Reduktionspotentials mit i ($i_d - i$) spricht für eine Reaktion mit Übergang eines einzigen Elektrons.

Inosose, ein Oxydationsprodukt von Mesoinosit mit Salpetersäure, läßt sich, wie D. H. Couch und W. Pigman[1] gezeigt haben, an der Tropfelektrode reduzieren und somit *polarographisch bestimmen*, wenn in gepufferter Lösung mit Lithiumchlorid als Leitsalz gemessen wird. Das Halbstufenpotential bei 1,57 — 0,03 V, gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode, ist p_H-unabhängig, die Stufenhöhe sinkt aber in Phosphatpufferlösung von $p_H > 6{,}5$ mit der Zeit ab. Wird daher ohne Zeitverzug gemessen, so ist die Stufenhöhe bei einem Gehalt von $5 \cdot 10^{-4}$ bis $4 \cdot 10^{-3}$ m Inosose in 0,1 m Lithiumchloridlösung oder bei einem Phosphatpuffergehalt von 0,1 m der Konzentration linear proportional. Ein Gehalt der Lösung

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1364 (1952). Corn Products Refining Co., Argo, Ill.

von $5 \cdot 10^{-4}$ m Thalliumchlorid wird als Indicator zur Bestimmung des Halbstufenpotentials empfohlen ($E_{1/2} = -0{,}48$ V). Gelatine stört die Auswertbarkeit und wird daher als Zusatz vermieden. Als Capillardaten werden $m = 2{,}78$ mg sec^{-1} und $t = 2{,}79$ sec verwendet. Die Polarisationsspannung wird relativ schnell mit 0,5 V/min gesteigert. K. Cruse.

Die polarographische Bestimmung von Ascorbinsäure kann nach Angaben von E. Sándi[1] im Vergleich zu den bekannten Methoden bedeutend vereinfacht werden. Atmosphärischer Sauerstoff stört bei den angegebenen Bedingungen die Bestimmung nicht. Maxima treten auf der Anodenwelle nicht auf, daher ist ein Gelatinezusatz nicht erforderlich. Die Bestimmung in reinen Lösungen, desgleichen in pharmazeutischen Präparaten und in einigen Nahrungsmitteln vereinfacht sich wesentlich, wenn nicht die ganze Kurve, sondern nur 2 charakteristische Punkte registriert werden, wodurch die maximale Empfindlichkeit des Polarographen ausgenutzt werden kann. Nach der angeführten Methode beträgt die Genauigkeit der Bestimmung von Ascorbinsäure in Nahrungsmitteln ± 4 bis 5% bei einer Empfindlichkeit von 2 mg%. Die polarographische Bestimmung von Ascorbinsäure ist bei Gegenwart von 0,6% Melanoidin (Humin) nicht möglich. Zur Bestimmung der Ascorbinsäure in flüssiger Substanz wird sie mit 0,25% fester staubförmiger Oxalsäure versetzt; in fester Substanz wird mit der 4fachen Menge 0,25%iger Oxalsäurelösung homogenisiert. Nach dem Absetzen werden 5 ml Flüssigkeit mit 5 ml Pufferlösung (p_H 5) vermischt und bei 0,02 V unter Verwendung einer Tropfanode polarographiert. Die Entfernung zwischen 2 charakteristischen Punkten der Anodenwelle ist stets proportional der Konzentration der Ascorbinsäure. Beim Arbeiten mit Pufferlösung (p_H 5) ist es zweckmäßig, als ersten Punkt 0,001 V zu nehmen, der zweite Punkt wird im Bereich von 0,100—0,120 V ausgesucht. In einigen Stoffen wie Harn, Fetten konnte die polarographische Bestimmung der Ascorbinsäure noch nicht durchgeführt werden. A. Trofimow.

D. Monnier und Y. Rusconi[2] haben nunmehr die *polarographische Bestimmung von Tyrosin* nach einem früher beschriebenen Verfahren zur Bestimmung von Albumin, Tyrosin und Phenylalanin[3] nach vorhergehender Nitrierung unter verschiedenen Bedingungen zu einer zuverlässigen und vor allem schnellen Methode ausgearbeitet. Wesentlich hierbei sind die Nitrierbedingungen, da der Nitriergrad einerseits die Stufenhöhe des Nitrierprodukts im Polarogramm verändert, zum andern aber auch von der Natur der Aminosäure abhängt. Werden 5—40 mg Tyrosin in einem Pyrex-Becher — andere Glasarten lieferten nicht reproduzierbare Ergebnisse — mit 40 ml 0,15 n Salpetersäure 120 min am Rückfluß gekocht und dann schnell abgekühlt, so hat die Nitrierung einen der Tyrosinkonzentration proportionalen Grad von rund 1,5 erreicht und ist einwandfrei reproduzierbar. Die Lösung wird dann mit 20%iger Kalilauge neutralisiert und auf 50 ml aufgefüllt. Zur Polarographie ($t = 3{,}42$ sec, $m = 2{,}75$ mg sec^{-1}; 34 cm Hg-Säule) wird eine dem Nitriergrad entsprechende Menge, d. h. also etwa die 1,5fache Menge der Einwaage in ml, zusammen mit 2 ml Pufferlösung (aus 10,3 ml 0,2 m Lösung von sekundärem Natriumphosphat und 9,7 ml 0,1 m Citronensäure hergestellt) auf 10 ml aufgefüllt. Die Höhe der bei $E_{1/2} = -0{,}64$ V liegenden Reduktionsstufe ist für 10^{-5} bis $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen der Tyrosinkonzentration linear proportional. Der Fehler beträgt 2%, bei Konzentrationen unter 10^{-4} bis zu 10%. Andere Aminosäuren, vor

[1] Acta Chimica (Budapest) **1**, 351 (1951). [Russisch]. Res. Inst. for Nutrition, Budapest.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 567 (1952). Univ. Genf (Schweiz).

[3] Monnier, D., und Y. Rusconi: Helv. chim Acta **34**, 1297 (1951). — Rusconi, Y., D. Monnier und P.-E. Wenger: Helv. chim. Acta **34**, 1943 (1951).

allem schwefelhaltige Verbindungen, stören die Analyse, da die Nitrierung des Tyrosins dann zum Teil völlig gehemmt werden kann. Sind mehr als 20 mg Histidin neben 5—40 mg Tyrosin vorhanden, so ist die Tyrosinstufe zwar erniedrigt, sie ist aber vom Histidingehalt unabhängig und das Tyrosin ist an Hand einer Eichkurve bestimmbar. Bei Gegenwart von Cystein hängt die Stufenhöhe stark davon ab, ob ausreichende Mengen Salpetersäure verwendet werden. Auch bei Nitrierung mit 90 ml 0,15 n Salpetersäure stören aber 5 mg Cystein bereits neben 25 mg Tyrosin und es sind höchstens 10 mg exakt nachweisbar.

Nach dieser Methode können minimal 2 mg Tyrosin im Liter bequem nachgewiesen werden. Bei Vorschalten einer papierchromatographischen Trennung sind noch 0,02 mg im Liter die kleinste polarographisch erfaßbare Menge. Die mit der Nitrierung einhergehende Gelbfärbung der Lösung kann auch zur colorimetrischen Bestimmung (bei p_H 9—10) verwendet werden, die Analyse ist dann aber weniger selektiv.

P.-E. Wenger, D. Monnier und H. Schmidgall[1] weisen darauf hin, daß *Nitroderivate von Alkaloiden*, insbesondere die des *Scopolamins*, sich gut *polarographisch* analysieren lassen, und bauen darauf eine Scopolaminbestimmung auf: 0,07 g Scopolaminbromhydrat werden mit 5 ml konz. Salpetersäure nitriert, auf dem Wasserbad auf etwa 1 ml eingedampft, mit Kaliumhydroxydlösung neutralisiert und auf etwa 50 ml aufgefüllt. 1 ml dieser Lösung wird dann mit 5 ml Sörensen-Boratpufferlösung (p_H 9) versetzt, auf 100 ml aufgefüllt und in üblicher Weise nach 10 min langem Belüften mit Wasserstoff polarographiert. Eichlösungen liefern eine der Konzentration linear proportionale Stufenhöhe bei —0,74 V (gegen die Quecksilberanode gemessen), mit deren Hilfe die Bestimmung von minimal 50 μg in 2 ml Lösung mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ (200 μg $\pm 6\%$) möglich ist. Wird der p_H-Wert der Lösung auf 12 gebracht, dann wird die Stufenhöhe zeitabhängig, erreicht aber nach rund 24 Std einen Maximalwert. Als Ursache ist der Übergang der „Nitro"-Form in eine „Aci"-Form anzusehen.

P.-E. Wenger, D. Monnier und H. Schmidgall[2] haben, auf der vorstehend beschriebenen *polarographischen Scopolamin-Bestimmung* aufbauend, auch die polarographische Bestimmung von *Pantopon und Scopolamin nebeneinander* ohne vorherige Trennung beschrieben: Wird Pantopon (Hauptbestandteil Morphin, Nebenbestandteile Codein, Papaverin und Narcotin) mit konz. Salpetersäure nitriert (Braunfärbung), auf dem Wasserbad stark eingeengt und mit n Kalilauge auf p_H 7 neutralisiert, und wird 1 ml dieser Lösung mit 5 ml Pufferlösung (p_H 9) und 4 ml Wasser vermischt, unverzüglich 10 min mit Wasserstoff belüftet und dann polarographiert, so erhält man ein Polarogramm, das dem einer ebenso behandelten reinen Morphinprobe fast gleich, wenn auch schwer auswertbar ist und vom Scopolamingehalt abhängt. Die Pantoponbestimmung erfolgt daher besser über das Nitrosomorphin, wobei zwar vorausgesetzt wird, daß der Morphingehalt im Pantopon konstant ist, wo die Bestimmung aber unabhängig vom Scopolamingehalt gelingt. Hierzu löst man 0,05 g Pantopon in 15 ml n Salzsäure, versetzt mit 10 ml m Kaliumnitritlösung und überläßt 10 min der Reaktion. Nach Neutralisation mit Kalilauge wird 1 ml der Lösung mit 5 ml Pufferlösung und 4 ml Wasser versetzt und die Mischung spätestens 10 min nach Zubereitung polarographiert (Stufe bei —0,73 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Mit Eichkurven an reinem Morphin wird dessen Gehalt in Pantopon und damit auch die Eichkurve zur Pantoponbestimmung ermittelt. Wird nun außerdem das Polarogramm der nitrierten Scopolamin-Pantoponlösung aufgenommen und der Gehalt beider bestimmt, so kann auch der Scopolamingehalt angegeben werden. Hierzu wird nach Einengen der nitrierten

[1] Helv. chim. Acta **35**, 1192 (1952). Univ. Genf.
[2] Helv. chim. Acta **35**, 2242 (1952) Univ. Genf.

Mischung auf 1 ml (zum vollständigen Auflösen der Nitroverbindungen) mit warmem Wasser aufgenommen, mit Kalilauge auf p_H 7 neutralisiert und 1 ml dieser Lösung wie oben angegeben weiter behandelt und polarographiert. Aus einem Eichdiagramm der Stufenhöhe gegen den Pantopongehalt mit dem Scopolamingehalt als Parameter erhält man dann den Scopolamingehalt. Ohne Trennung werden nach diesem Verfahren 0,4 mg Scopolamin auf ± 0,03 mg und 1,1 mg Pantopon auf ± 0,07 mg erfaßt.

Narcotin läßt sich nach Nitrieren in Pufferlösung von p_H 9 ausgezeichnet quantitativ polarographisch bestimmen: 0,04 mg werden auf ± 0,002 mg genau erfaßt. Die Höhe der Stufe bei −0,6 V ist dem Gehalt linear proportional, doch ist der Nachweis nicht spezifisch. K. Cruse.

A. H. Beckett und M. Dombrow[1] berichten über die *polarographische Bestimmung von Ascaridol in Chenopodiumöl* und in Lösungen von Chenopodiumöl in Ricinusöl. — *Arbeitsweise.* 0,13—0,15 g Chenopodiumöl bzw. 2,6—2,8 g einer Lösung von Chenopodiumöl in Ricinusöl werden in einen 50 ml-Meßkolben eingewogen, mit 20 ml Lithiumacetatpufferlösung (39,5 g $LiCl \cdot 2\,H_2O$, 3,0 g Eisessig, 1,1 g $LiOH \cdot H_2O$, Äthanol 97 Vol% zum Liter) versetzt und mit 97%igem Äthanol aufgefüllt. Man polarographiert bei 20° C (± 0,5° C) und 1,7 V. Unter den gleichen Bedingungen wird der einer Leerprobe entsprechende Blindwert festgestellt. Wenn der Diffusionsstrom schwächer als 30 μ Amp ist, nimmt man eine größere Einwaage. Als Standard zur Aufstellung der Eichkurve verwendet man 20 ml einer 0,5%igen Lösung von frisch destilliertem Ascaridol in 97%igem Alkohol (Gew./Vol). Bei der Untersuchung von Ricinusöllösungen gibt man vor dem Auffüllen des Meßkolbens 9 ml einer 30%igen (Gew./Vol) Lösung von Ricinusöl in 97%igem Äthanol oder eine entsprechende Menge Ricinusöl hinzu. H. Sperlich.

Amperometrische Titrationen. *Jod* läßt sich auch in Verdünnungen von 0,2 bis 2 mg/l noch gut *amperometrisch titrieren*, wie H. P. Kramer, W. A. Moore und D. G. Ballinger[2] im Rahmen von Untersuchungen zeigen konnten, die zum Zwecke der Prüfung des Ersatzes von Chlor durch Jod bei der Trinkwasseraufbereitung angestellt wurden, und bei denen die Colorimetrie ausscheidet, wenn in einem p_H-Bereich von 6,5—9,15 analysiert werden muß. Voraussetzung für die Titration ist, daß die Lösung chlorfrei gemacht ist (nach St. Megregian[3]) und daß die Elektrode kurz vor der Titration aktiviert ist, indem entweder zuvor mehrere Jodtitrationen an ihr ausgeführt werden, oder indem die Elektrode etwa 30 min in einer Lösung von 2 mg Jod/l belassen wird. Je 1000 ml Lösung werden 10 ml Pufferlösung zugesetzt (Sörensen-Citratpufferlösung für p_H 6,5; Palitzch-Boratpufferlösungen für die p_H-Werte 7,5, 8,5 oder 9,15), dann wird mit 0,003 n Phenylarsenoxydlösung (C_6H_5AsO-Lösung) in üblicher Weise amperometriert. Im Bereich von 0,13—2 mg Jod/l beträgt die mittlere Abweichung von der Einwaagekonzentration ± 0,01 mg. K. Cruse.

Zur Bestimmung von Mangan, Chrom und Vanadin in hochlegierten Stählen wird von E. I. Grenberg und M. Ja. Genis[4] die von G. A. Butenko und G. E. Beklesov[5]

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 738 (1952). Shool Pharmacy, Chelsea Polytechn., London SW 3.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1892 (1952). Public Health Service, Cincinnati, Ohio (USA).

[3] U. S. Publ. Health Reports **63**, 137 (1948).

[4] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1003 (1950) [Russisch]. Metallurg. Werk, Dnjepropetrowsk.

[5] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 650 (1950); vgl. diese Z. **137**, 211 (1952/53).

ausgearbeitete Methode der *amperometrischen Titration* angewandt. 0,2 bis 0,5 g Stahl werden unter Erwärmen in einem Gemisch von 25 ml Schwefelsäure (1:5) und 5 ml Phosphorsäure (D 1,7) gelöst. Nach Zugabe von einigen Tropfen Salpetersäure dampft man die Lösung bis zur Bildung von SO_3-Nebeln ein, versetzt mit 50 ml Wasser und 5 ml 1%iger Silbernitratlösung, erhitzt zum Sieden und fügt 10 ml 20%ige Ammoniumpersulfatlösung zur Oxydation von Cr, Mn und V zu. Nach Auftreten einer himbeerroten Färbung wird zur Zersetzung des Persulfatüberschusses noch 3—4 min gekocht, die Lösung abgekühlt und mit Eisen(II)-Lösung amperometrisch bis zum deutlichen Ausschlag des Galvanometers titriert. Man erhält die Summe von Cr, Mn und V. Bei der zweiten Titration wird nach vorhergehender Oxydation mit Persulfat und Zersetzung der Permangansäure mit 5 ml 5%iger Natriumchloridlösung die Summe von Cr und V erhalten. Die Galvanometeranzeige ist bis zum Äquivalenzpunkt konstant. Ohne Ausschaltung der Apparatur wird V^{+4} mit $KMnO_4$-Lösung zu V^{+5} oxydiert und die Vanadinsäure mit Eisen(II)-Salzlösung titriert. Alle Titrationen werden bei einer angelegten Spannung von 1 V mit rotierender Pt-Anode (800—1000 U/min) durchgeführt. Als Kathode dient die gesätt. Kalomelelektrode. Die Anode muß besonders bei der Analyse von Wolframstählen öfter mit warmer Salzsäure (1:1) gewaschen werden.

A. Trofimow.

Die sehr einfache Anordnung zur konduktometrischen Titration von Buras und Reid[2] haben E. B. Thomas und R. J. Nook[1] verbessert. Bei Titrationen zwischen Platinelektroden mit Wechselspannung von 6,3 V, die einem leistungsstarken Transformator entnommen wird, und bei Verwendung eines über einen Gleichrichter angeschlossenen Mikroamperemeters als Anzeiger macht sich oft nachteilig bemerkbar, daß der Anzeigebereich des Meßinstruments für eine Titration nicht ausreicht. Wird eine Germaniumdiode als Gleichrichter verwendet und diese zusammen mit dem Amperemeter einem Widerstand von etwa 100 Ohm parallel geschaltet, der seinerseits mit einer Titrierzelle in Reihe liegt, dann kann durch Ändern dieses Widerstandes der Meßbereich so erweitert werden, daß Titrationen ungestört durchgehend ablesbar sind. K. Cruse.

Die konduktometrische Titration mit Gleichstrom läßt sich wie R. P. Taylor und N. H. Furman[3] zeigen, nicht nur an Kalomel-, Quecksilbersulfat-, Chinhydron- oder Wasserstoff-Elektroden als unpolarisierbaren Elektroden ausführen, sondern auch an Wolframelektroden, die sich bei geringem Stromfluß kaum polarisieren und den Vorteil einer allgemeinen, von der Zusammensetzung der Lösung unabhängigen, Verwendbarkeit besitzen. Wird primär zwischen 2 im Titrierbecher befindlichen Platinelektroden ein konstanter Stromfluß erzeugt, der aus einer Batterie (540 V) über Regel- und Festwiderstände entnommen und dessen Höhe aus dem Spannungsabfall an einem geeichten Widerstand festgestellt und reproduziert werden kann, und befinden sich in diesem Titrierbecher auch 2 Wolframelektroden (Draht, 1,2 cm lang, etwa 0,5 mm stark) so tritt an diesen Sekundärelektroden ein Spannungsabfall auf, welcher der Leitfähigkeit der Lösung umgekehrt proportional ist. Die Abhängigkeit dieses an einem p_H-Meter beobachteten Spannungsabfalls (er soll etwa 500 mV betragen, was einer Stromstärke von maximal 10 mAmp entspricht) von der zugefügten Menge an Titerlösung liefert dann die üblichen Titrationskurven mit einem Knick am Äquivalenzpunkt. Allerdings muß beachtet werden, daß ein Stromfluß nur kurzzeitig, d. h. am besten nur jeweils beim Ablesen des

[1] J. chem. Educat. **29**, 491 (1952). John Carroll Univ., Cleveland, Ohio (USA).
[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 591 (1944).
[3] Analyt. Chemistry **24**, 1931 (1952). Frick Chem. Labor., Univ. Princeton, N. J. (USA).

Spannungsabfalls am pH-Meter stattfindet, so daß der Strom im Verlauf einer Titration mit etwa 12 Ablesungen insgesamt nur etwa 1 min fließt. Unter diesen Bedingungen ist der Fehler durch elektrolytische Zersetzung vernachlässigbar klein. — *Titrationskurven von Silbernitrat mit Natriumchlorid, Salzsäure mit Natronlauge, Salzsäure und Essigsäure (im Gemisch) mit Natronlauge*, alle in Wasser, und von *Überchlorsäure mit Anilin in Eisessig* sind wiedergegeben. Lösungen, die mehr als 0,5 m sind, liefern schlechte Kurven. Die Genauigkeit der Analysen ist im übrigen jener bei konduktometrischen Titrationen mit Wechselstrom gleich. K. Cruse.

Säulenchromatographie. *Eine Apparatur zur Säulenchromatographie mit automatischem Fraktionsteiler* beschreiben W. Grassmann und G. Deffner[1]. Erstmalig wird in diesem Gerät das Lösungsmittel von unten nach oben durch die Säule gedrückt, deren Durchmesser zwischen 9 und 50 mm und deren Länge 150—800 mm betragen kann, und die mit capillar durchbohrten Stahleinsätzen (V4A) und Gummidichtungen verschlossen wird. Durch ein geeignetes Capillarsystem können sowohl Analyselösung als auch Lösungsmittel oder auch 2 verschiedene Lösungsmittel zur Elution eingedrückt werden, ohne den Versuchsablauf zu unterbrechen. Auch ist vorgesehen, daß die Säule bei Anwesenheit schwer eluierbarer Substanzen nach Abtrennung von leicht eluierbaren in umgekehrter Richtung durchströmt werden kann. In jedem Fall tropft das Eluat aus ein und derselben Capillare ab.

Der Fraktionsteiler, ein Kranz von Vorlageröhrchen, wird durch ein Federwerk betrieben und photoelektrisch gesteuert. Hierzu wird die Vorlage horizontal mit einem konvergenten Lichtbündel durchstrahlt. Sobald der Flüssigkeitsmeniskus des sich ansammelnden Eluats dieses Lichtbündel erreicht, wird durch das den Boden des Röhrchens erreichende reflektierte Licht eine darunter befindliche Photozelle angeleuchtet und mittels Thyratron die Schaltung auf die nächste Position bewirkt. Die Anordnung erfordert zur Einstellung des Fraktionsvolumens lediglich eine Veränderung der Stellung der Lichtquelle mittels Schraubenspindel und ist weitgehend sicher vor Fehlschaltungen durch Streulicht. Ohne Schwierigkeit kann eine Schaltsicherheit auf $\pm 0{,}02$ ml bei 4 ml Volumen eingestellt werden, wenn Form der Röhrchen und ihre Stellung über der Photozelle, z. B. mittels Kalotte, gleichgehalten werden. Bei stark gefärbten Eluaten ist die Verwendung dieses Fraktionsteilers natürlich begrenzt. K. Cruse.

Zur Aktivierung von technischem Aluminiumhydroxyd für die chromatographische Analyse organischer Substanzen erhitzt man das Hydroxyd nach N. A. Fuks[2] im Muffelofen langsam auf 300—400° C und hält es bei dieser Temperatur. Nach dem Abkühlen wird es gemahlen und durch ein Sieb mit 180—200 Maschen gesiebt. Das erhaltene „alkalische" Oxyd wird zur Chromatographie von anorganischen Substanzen, zur Analyse von Aminosäuren usw. verwendet. Die für die chromatographische Analyse organischer Verbindungen dienende „saure" Form von Aluminiumoxyd erhält man durch Behandeln des „alkalischen" Oxydes mit heißer 10 n Salzsäure, darauffolgendes gutes Waschen, Entfernen der feinen Teilchen durch Abschlämmen, Trocknen und Aktivieren wie oben angegeben. Der Sorbent ist sehr hygroskopisch und wird daher heiß in ein hermetisch verschließbares Gefäß eingefüllt. Das erhaltene Präparat entspricht der Aktivität nach dem Al_2O_3 I von Brockmann. — Zur Prüfung der Aktivität des Aluminiumoxyds wird es in ein 100 mm langes und 15—16 mm weites chromatographisches Rohr in solcher Menge eingefüllt, daß nach anschließendem leichten Klopfen eine 50 mm hohe Säule ent-

[1] Chemiker-Ztg. **76**, 623 (1952). Forschungsst. f. Eiweiß u. Leder, Max-Planck-Gesellsch., Regensburg.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 878 (1950) [Russisch].

steht. Man bedeckt mit einem Filterpapier, gießt in das Rohr eine Lösung von 4 mg *Azobenzol* und 4 mg *p-Methoxyazobenzol* in 10 ml eines Gemisches von 4 Vol. Isooctan und 1 Vol. Benzol und füllt nach dem Eindringen der Lösung in den Sorbenten 20 ml des gleichen Gemisches nach. Im oberen Teil der Säule muß sich ein scharf abgegrenzter, 4—5 mm breiter Streifen von p-Methoxyazobenzol bilden, unter demselben eine 3—4 mm breite farblose Zone und danach ein 20—30 mm breites Band von Azobenzol. Ein Ausfließen von Azobenzol weist auf die ungenügende Aktivität des Sorbenten hin. - Zur Darstellung von weniger aktiven Aluminiumoxyden wird Al_2O_3 I einige Zeit an feuchter Luft gehalten oder durch Zugabe bestimmter Mengen Wasser in die entsprechende Aktivitätsform überführt. Zur Herstellung von Al_2O_3 II wird Oxyd I mit 2% Wasser, von Al_2O_3 III mit 10% Wasser, von Al_2O_3 IV mit 13% Wasser und von Al_2O_3 V mit 16% Wasser 10 min behandelt. Die chromatographische Prüfung erfolgt bei II mit *p-Methoxyazobenzol* und *Benzolazo-β-naphthol*, bei III mit *Benzolazo-β-naphthol und Sudan III*, bei IV mit *Sudan III* und *p-Aminoazobenzol*, bei V mit *p-Aminoazobenzol* und *p-Oxyazobenzol*.

A. Trofimow.

A. K. Al-Mahdi und C. L. Wilson[1] haben frühere Untersuchungen[2] über die *chromatographische Trennung von Metall-Ionen* als Komplexverbindungen mit Diäthyldithiocarbaminat an *Aluminiumoxyd* und Eluieren mit Chloroform durch eingehende quantitative Versuche erhärtet und die in nachfolgender Tabelle zusammengestellten Werte erhalten:

Überschuß-Metall in μg		Verunreinigung in μg		% Fehler
Co	15	Cu	3,18	4
Cu	16	Co	0,73	1
Fe^{III}	14	Cu	3,18	3
Cu	16	Fe^{III}	0,93	10
Ni	18	Cu	3,18	7
Cu	16	Ni	0,90	43
Ni	18	Co	0,73	1
Co	15	Ni	0,90	15
Fe^{III}	14	Co	0,73	1
Co	15	Fe^{III}	0,93	11
Ni	18	Fe^{III}	0,93	11
Fe^{III}	14	Ni	0,90	18

Die bisher nicht gelungene Trennung von Ni-Fe ist mit dem in der Tabelle angegebenen Fehler möglich, wenn kein besonders aktiviertes Aluminiumoxyd verwendet wird. Die Trennung von Cu und Ni gelingt allerdings auch dann nur sehr unvollkommen.

K. Cruse.

Eine säulenchromatographische Methode zur Untersuchung und Identifizierung der Lebensmittelfarben von G. Jakovliv und G. Colpé[3] geht aus von den Isoamylalkoholextrakten der zu untersuchenden Lebensmittel. Man wägt 100 g des Lebensmittels ein, fügt 40 ml Schwefelsäure (20 Vol. Schwefelsäure von 66 Bé in 100 Vol. Wasser) und 100 ml Wasser zu. Nach Zugabe von 100 ml Isoamylalkohol schüttelt

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 138 (1952). Microchem. Lab., Queens Univ., Belfast (Nord-Irland).

[2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 218 (1951); vgl. diese Z. **135**, 129 (1952).

[3] Ann. Falsificat. Fraudes **45**, 354 (1952).

man im Scheidetrichter durch. Zur Klärung erwärmt man den Extrakt nach Abtrennung 5 min lang auf 90—95° C und läßt dann abkühlen. Zum Chromatographieren verwendet man Glasröhren von 0,5 cm Durchmesser und 75 cm Höhe, die mit Al_2O_3 in Höhe von 20—25 cm gefüllt werden. Vom Extrakt bringt man je 10 ml auf die Säule und läßt das Chromatogramm sich ohne Saugen entwickeln, was etwa 24 Std in Anspruch nimmt. Die Elution erfolgt für jedes Röhrchen mit verschiedenen Elutionsmitteln, nämlich mit Leitungswasser, 5%igem Ammoniak, n Natronlauge, 0,1 n Salzsäure, Methanol, 5%iger $BaCl_2$-Lösung, 10%iger $Na_2S_2O_3$-Lösung. Für eine Reihe von Farbstoffen, die für die Färbung von Lebensmitteln in Frage kommen, ist für jedes Elutionsmittel gezeigt, wo sich die einzelnen Farbstoffe bei dieser Behandlung befinden. L. Acker.

Über die verteilungschromatographische Trennung und Bestimmung von Hyoscin und Hyoscyamin in Solanaceendrogen berichten W. C. Evans und M. W. Partridge[1]. Verf. schlagen folgende Arbeitsweise vor: 5 g der feingepulverten Droge (Belladonna-Blatter oder Wurzeln, Stramonium) werden mit 3 ml Wasser durchfeuchtet und über Nacht gut verschlossen stehen gelassen. Von Hyoscyamus nimmt man die doppelten Mengen. Dann verreibt man gleichmäßig mit 1 g Calciumhydroxyd und bringt die Mischung in einen zylindrischen 100 ml-Scheidetrichter, der unten mit einem Wattepropf versehen ist. Man wäscht mit insgesamt 50 ml Äther nach und schüttelt 1 Std. Nach dem Absitzen läßt man die überstehende Flüssigkeit ab, preßt die Droge zusammen und perkoliert sie mit Äther, bis 250 ml Eluat vorhanden sind. Eventuelle Trübungen werden durch Filtration beseitigt. Nach dem Abdampfen des Äthers löst man den Rückstand in 2 ml Tetrachlorkohlenstoff. 10 g *Kieselgur* („*Hyflo Super-cel*" oder *Celit* Nr. 545) werden mit 3,2 ml Phosphatpuffer von p_H 5,8—6,2 (25 ml m KH_2PO_4-Lösung werden mit 3,0—4,1 ml carbonatfreier n Natronlauge gemischt und mit ausgekochtem Wasser auf 100 ml aufgefüllt) verrieben und portionsweise in ein Glasrohr (1,7 × 35 cm) gefüllt, das 30 ml Tetrachlorkohlenstoff enthält. Nachdem die Säule mit 3 g Kieselgur (siehe oben) und einem Wattepropf abgedeckt ist, läßt man das überstehende Lösungsmittel ab und gibt die Lösung des Rückstands auf die Säule, wobei man mehrmals mit je 1 ml CCl_4 nachspült. Man entwickelt mit CCl_4 (3 ml/min), bis die ablaufende Flüssigkeit schwach gelb erscheint. Dann eluiert man das Hyoscin mit Äther und verwirft den ersten, alkaloidfreien Anteil des Eluats (Prüfung mit Bromkresolgrün). Die hyoscinhaltige Fraktion (etwa 100 ml) wird mit 5 ml Wasser versetzt und unter ständigem Rühren mit 0,005 n Schwefelsäure titriert (Bromkresolgrün als Indicator). 1 ml 0,005 n Schwefelsäure entspricht 0,00152 g Hyoscin. Dann eluiert man das Hyoscyamin mit etwa 100 ml Chloroform, dampft das Lösungsmittel bis auf 5 ml ab (Chloroform stört die Beobachtung des Endpunkts), versetzt mit 10 ml Äther und 5 ml Wasser und titriert wie oben mit 0,005 n Schwefelsäure. 1 ml 0,005 n Schwefelsäure entspricht 0,00145 g Hyoscyamin. H. Sperlich.

Die chromatographische Trennung aliphatischer Säuren, die als Spaltprodukte hochgesättigter Fettsäuren beim Abbau mit Ozon anfallen, wurde eingehend von E. Klenk und W. Bongard[2] untersucht. Niedere Fettsäuren (C_2—C_9) lassen sich demnach vorzüglich nach der Methode von V. Moyle, E. Baldwin und R. Scarisbrick[3] an *Kieselgel* trennen, wenn es nach F. A. Isherwood[4] verwendet wird, d. h. mit Phosphatpuffer von verschiedenem p_H-Wert [2 m Lösungen von K_2HPO_4 (I)

[1] J. Pharmacy Pharmacol. **4**, 769 (1952). Univ. Nottingham (England).

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **290**, 181 (1952). Physiol.-chem. Inst., Univ. Köln.

[3] Biochemic. J. **43**, 308 (1948).

[4] Biochemic. J. **40**, 688 (1946).

KH_2PO_4 (II) und K_3PO_4 (III)] getränkt ist, und nacheinander mit 1, 10 und 30% Butanol enthaltendem Chloroform eluiert wird, welches zuvor mit der Pufferlösung äquilibriert ist. Dicarbonsäuren stören nicht und können gleichzeitig getrennt werden, mit Ausnahme der Säuren C_{10} und C_{11}, die mit Propionsäure bzw. Buttersäure gemeinsam die Säule verlassen. Monomethylester der Dicarbonsäuren werden ebenfalls mit Monocarbonsäuren gemeinsam eluiert. Sie lassen sich analytisch erfassen, auch neben Monocarbonsäuren, wenn nach dem Verseifen eine zweite chromatographische Trennung ausgeführt wird. Der Anwendungsbereich 4 verschiedener Trennsäulen geht aus folgender Tabelle hervor:

Säule	% Butanol im Eluiermittel	Monosäure	Dicarbonsäure	Dicarbonsäure-methylester
A	1	C_9 C_6		C_9 C_7
	10	C_5		C_6
	30	C_4		—
B	1	C_4	C_{12} C_{11}	C_6 C_5
	10	C_3	C_{10}	C_4
	30	C_2	C_9	—
C	5	–	C_9 C_8	
	10	C_2	—	
	20	—	C_7	
	30	—	C_6	
D	1	C_2	—	C_3
	3	—	C_6	C_2
	5		C_5	—
	10		C_4 C_3	
	20		C_2	

Die Säulen A, B, C und D werden aus 3 g mit Methanol gut ausgewaschenem Silicagel durch Verreiben mit 4 ml Pufferlösung hergestellt, die für Säule A aus 2,5 Vol I und 3,5 Vol III, Säule B aus 2,0 Vol I und 1,0 Vol II, Säule C aus 3,0 Vol I und 7,0 Vol II hergestellt ist und für Säule D aus 0,5 n Schwefelsäure besteht.

Das Eluat wird in 5 ml Fraktionen mittels Heber[1] abgenommen und mit 0,01 n methanolischer Kalilauge unter Stickstoff mit Phenolphthalein oder Kresolrot titriert. Ist ein Säuregehalt auf den Blindwert abgesunken, so wird mit erhöhtem Butanolgehalt weiter eluiert. Unter diesen Bedingungen sind mit Säule A auch Pelargonsäure und Capronsäure trennbar, wozu Moyle u. Mitarb.[1] eine Trennung in dritter Säule anschließen mußten. Synthetische Gemische ließen sich mit einem Maximalfehler von $\pm 5\%$ (im Durchschnitt etwa $\pm 2\%$) ausführen.

F. H. Burstall, Patricia Swain, A. F. Williams und G. A. Wood[2] haben eine Methode zur *quantitativen chromatographischen Trennung von Niob und Tantal an Cellulose* beschrieben. Aufbauend auf der Beobachtung, daß an Cellulose adsorbierte Komplexfluoride beider Metalle eine vom Flußsäuregehalt des als Elutionsmittel verwendeten Methyläthylketons stark abhängige Eluierbarkeit besitzen, indem bei geringem Flußsäuregehalt vorwiegend Ta, bei stark saurer Elution aber Nb eluiert wird, empfehlen die Verf. folgendes Verfahren:

[1] Biochemic. J. **43**, 308 (1948).

[2] J. chem. Soc. (London) **1952**, 1497. Chem. Res. Lab., Teddington, Middlesex (England); vergl. auch A. F. Williams, J. chem. Soc. (London) **1952**, 3155, sowie F. H. Burstall und A. F. Williams, Analyst (London) **77**, 983 (1952).

Die Metalle oder Oxyde werden in 10 ml 40%iger Flußsäure unter Zusatz einiger Tropfen konz. Salpetersäure gelöst und mit weiterer Flußsäure zur Trockne eingedampft. Man nimmt mit 2 ml 40%iger Flußsäure und 6 ml Wasser auf und fügt 1 g Ammoniumfluorid hinzu. Unter gelindem Erwärmen werden die Fluoride gelöst. Zur Herstellung der Säule (etwa 30 cm lang) wird eine Aufschlämmung standardisierter Cellulose mit Methyläthylketon in einem Polyäthylenrohr (2 cm ⌀, 65 cm lang) üblicher Form eingefüllt, absitzen gelassen und durch Hindurchschicken von 100 ml zuvor mit Wasser gesättigtem Methyläthylketon (50 ml Wasser je 400 ml Keton, Lösung A) vorbereitet. Die Analysenprobe wird dann zusammen mit 6 g Cellulose und Lösung A aufgebracht, bevor die Säule trocken läuft. Mit insgesamt 250 bis 300 ml Lösung A wird eluiert. Dieser Ta-Elution wird die des Nb dann mit 400 ml Lösung B direkt angeschlossen (Lösung B: 7,5 ml 40%ige Flußsäure und 92,5 ml Methyläthylketon). Die Eluate werden durch Anstrahlen und unter bewegter Luft vorsichtig eingedampft und entweder mit wenigen Tropfen 50%iger Schwefelsäure und konz. Salpetersäure auf 1 ml abgeraucht, mit etwas aschefreier Cellulose aufgenommen und zum Oxyd verbrannt, oder es wird unter Zusatz von etwa 1 ml 70%iger Überchlorsäure neben 5 ml 50%iger Schwefelsäure und 2 ml konz. Salpetersäure abgeraucht, in ein Becherglas übergeführt (zus. 50 ml) und nach Zusatz von 5 g Ammoniumchlorid gekocht. Nach Zugabe von 0,5—2 g Tannin in 5 ml heißem Wasser wird dann mit ausreichender Menge Ammoniumacetat auf p_H 4 bis 5 eingestellt, nach 10 min Erwärmen auf 80° C filtriert und bei mindestens 1000° C geglüht. Die Oxyde werden gewogen und spektrographisch auf Reinheit geprüft. Selbst bei Ta-Überschuß gelingt die Trennung quantitativ.

Werden Erze und Minerale analysiert, dann bleibt die Ta-Extraktion zwar unbeeinflußt, die des Niob aber wird z. B. durch Ti, Sn und Zr gestört. Die Nb-Extraktion wird daher dahin abgewandelt, daß man die Säule nach der Ta-Extraktion mit 400 ml Methyläthylketon wäscht, dem 1% 40%ige Flußsäure zugesetzt ist, wodurch der Wassergehalt der Säule erniedrigt wird. Dann ist zwar die anschließende Nb-Extraktion erschwert, sie gelingt aber mit 4—500 ml Methyläthylketon, dem 12,5% Flußsäure zugesetzt sind, vollständig und ohne Beimengung von Ti, Sn oder Zr, die alle in der Säule bleiben. Nur Wolfram stört dann noch und muß colorimetriert werden.

Liegen außer den genannten Elementen noch Thorium, andere seltene Erden und geringe Beimengungen von z. B. Fe, Al, Ca, Mg, Pb, Ce als Verunreinigung vor, so gelingt die Nb-Extraktion auch noch vollständig, wenn nur die letzten Anteile (200 ml) der Waschlösung mit dem Hauptextrakt vereinigt werden.

Sollen Fe-Ta-Nb-Legierungen oder Columbit analysiert werden, dann macht sich der Eisengehalt bereits bei der Ta-Extraktion störend bemerkbar. Dann wird zweckmäßig eine chemische Vortrennung ausgeführt, indem die gelöste und zur Trockne eingedampfte Probe mit 20 ml 50%iger Schwefelsäure von Fluorid befreit wird (1 Std Abrauchen), mit 100 ml Wasser aufgenommen, mit 50 ml konz. Salzsäure und 30 ml 100 Vol%igem Wasserstoffperoxyd versetzt und leicht erwärmt wird. Auf 600 ml verdünnt wird noch 30 min zum Sieden erhitzt, so daß seltene Erden, TiO_2, SnO_2 und WO_3 mit ausfallen. Man filtriert, wäscht mit 1%iger Salzsäure nach, neutralisiert das Filtrat mit Ammoniak, versetzt erneut mit 10 ml konz. Salzsäure und fügt 50 ml gesättigtes SO_2-Wasser hinzu, füllt auf 600 ml auf, erhitzt 20 min zum Sieden und läßt 10 Std stehen. Der gefällte Niederschlag wird mit dem der ersten Fällung vereint, in Oxyd übergeführt und dann wie beschrieben chromatographiert.

Handelt es sich um *Stähle mit wenig Ta oder Nb,* dann genügt Auflösen mit Salzsäure, Aufnehmen des Rückstands mit 5 ml konz. Salzsäure und 20 ml Wasser

in der Wärme, 20 min Erhitzen der auf 250 ml verdünnten und mit 30 ml SO_2-Wasser versetzten Lösung und Stehen über Nacht. Die Lösung wird filtriert, der Niederschlag durch Erhitzen in Oxyde übergeführt und diese werden chromatographiert.

Sollen Bodenproben mit hohem Phosphatgehalt analysiert werden, dann wird mit 100 ml zur Hälfte verdünnter konz. Salzsäure je 10 g Probe stark gekocht, zur Trockne eingedampft und zur Verflüchtigung kleiner Fluoridmengen noch 1 Std nacherhitzt. Es wird mit 5 ml konz. Salzsäure aufgenommen, mit 250 ml Wasser verdünnt und wiederum nach Zusatz von 30 ml SO_2-Wasser 20 min zum Sieden erhitzt. Über Nacht setzt sich der Niederschlag ab, wird abfiltriert, mit 1%iger Salzsäure warm nachgewaschen, dann in 50 ml konz. Salzsäure aufgenommen, mit 50 ml Wasser verdünnt und mit 30 ml 100 Vol%igem Wasserstoffperoxyd versetzt. Das Filter mit den Niederschlagsresten wird verascht und dieser Lösung zugefügt. Dann wird wie bei Columbit weiter analysiert. Die Ta-Extraktion gelingt dann quantitativ. Nb wird jedoch zusammen mit Phosphatresten erhalten, so daß der Nb-Extrakt zur vollständigen Trennung von ihnen dann noch nach dem Abdampfen des Ketons mit 10 ml 50%iger Schwefelsäure abgeraucht werden muß (1 Std), um nach Verdünnen auf 200 ml mit einem Überschuß an konz. Ammoniak (5 ml) das Nb zu fällen. Die Fällung wird anschließend mit Cellulose verascht.

Für Proben mit 70% SiO_2 neben 0,2—0,3% Nb_2O_5 und noch weniger Ta_2O_5 werden 10 g wiederholt mit Flußsäure und etwas Salpetersäure, zuletzt mit 40 ml 50%iger Schwefelsäure 2mal abgeraucht und dann mit Salzsäure aufgenommen und wie beschrieben weiter verarbeitet. Zur Sicherheit der vollständigen Isolierung kann zur Trennung des Nb von K eine Fällung mit Ammoniak dazwischengeschaltet werden.

Die Analyse phosphat- und kieselsäurereicher Bodenproben mit geringen Ta- und Nb-Gehalten nach dem gleichen Verfahren haben auch R. A. Mercer und A. F. Williams beschrieben[1].

F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und H. M. Stevens[2] haben über die *chromatographische Trennung und Bestimmung verschiedener Lanthanide* als Oxychinolinate in Butanol an *Cellulosesäulen* und an Whatman-Papier Nr. 1 berichtet. So wurden z. B. getrennt: Gemische aus *Lanthan, Didym und Ytterbium nebst Spuren Cer* sowie aus *Yttrium, Ytterbium und Lanthan*, ferner *Yttrium und Lanthan* sowie *Cer und Lanthan*. *Cer* kann auch von *Yttrium und Erbium* getrennt werden, und schließlich gelingt auch eine teilweise Trennung von *Yttrium und Erbium* voneinander sowie von *Lanthan und Cer*.

Die Trennung wird an 90—95 cm langen, 1,5 cm breiten Säulen ausgeführt, die sorgfältig mit gepulverter Cellulose gestopft werden, die zuvor mit 1 n Salzsäure behandelt und neutral gewaschen ist. Oder es wird Whatman-Papier verwendet, das ebenfalls zuvor mit Säure gewaschen war. Zur Trennung werden die Salze mit 2 n Salpetersäure abgedampft. Die Nitrate werden dann mit einigen Milliliter Elutionsmittel aufgenommen, wobei nicht über 45° C erwärmt werden darf, um vollständig zu lösen. Dann wird auf die Säule gegeben. Als Elutionsmittel dient ein Gemisch, das durch Äquilibrieren von 400 ml n Butanol mit 400 ml Wasser als obere Phase abgeschieden wird, und dem dann je 400 ml 20 g Oxin und 40 ml Eisessig zugefügt werden (Homogenisierung durch Erwärmen). Mit 200—300 ml des Gemischs wird dann stetig und zur Steigerung der Trennwirkung möglichst langsam (5—10 ml je Stunde) eluiert und das Eluat in einem Fraktionsteiler in 2 ml-Portionen aufgefangen.

[1] J. chem. Soc. (London) **1952**, 3399.

[2] J. chem. Soc. (London) **1952**, 4730. Univ. Bristol.

Zur Identifizierung werden die Verbindungen wieder in Oxyde verwandelt (Erhitzen) und diese als salpetersäurefreie Nitrate in 1–2 Tropfen Wasser auf Whatman-Papier Nr. 1 aufgebracht und mit dem gleichen Entwickler wie bei der Trennung chromatographiert. Nach dem Trocknen wird nach Bedämpfen mit Ammoniak im UV und schließlich nach Besprühen mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd bei Tageslicht identifiziert. Wird die Farbe des Oxyds und die seiner Lösung in Salpetersäure auch noch beobachtet, dann bietet sich folgende Erkennungstabelle:

Ion	Oxyd-farbe	salpts. Lösg.	Oxin-komplex-Fleck	UV	mit $NH_3 - H_2O_2$	R_f
Lanthan	weiß	farblos	gelbbraun	grün	wird braun	$<0{,}5$
Cer(IV)	cremefarb.	orange	purpurrot	—	wird orange	$<0{,}5$
Didym	braun	grünlich	gelb	—	gelb	$<0{,}5$
Erbium	rosa	rosa	gelb	—	gelb	$\sim 0{,}5$
Yttrium	weiß	farblos	gelb	goldbraun	gelb	$\sim 0{,}5$
Ytterbium	weiß	farblos	gelb	—	gelb	$>0{,}5$
Nitrat	—	—	gelb	—	verblaßt	$>0{,}5$
Magnesium	weiß	farblos	blaßgrün	grün	blaßgrün	$<0{,}5$

An der Fluorescenz seines Oxinkomplexes können noch $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ g Lanthan erkannt werden, das sind rund 1,5 mg im Milliliter; die purpurrote Farbe bei Cerkomplexen zeigt beim Bedampfen mit Ammoniak $7{,}5 \cdot 10^{-6}$ g, bei Anfärben mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd $3 \cdot 10^{-6}$ g und nach 24 Std sogar $6 \cdot 10^{-7}$ g Cer(IV) an. K. Cruse.

Die Verwendung von Kaliumperjodat als volumetrisches Reagens zur Bestimmung von Cu, Hg, Zn, Co und Fe wird von B. Singh und Apar Singh[1] beschrieben, wobei in jedem Fall eine sehr gute Genauigkeit erzielt wird. — Bei den Titrationen macht man die zu untersuchende Lösung im allgemeinen 4 n bis 7 n salzsauer, setzt 5 ml Chloroform zu und läßt Perjodatlösung zufließen, bis die zunächst auftretende dunkle Jodfärbung der wäßrigen Schicht in Hellbraun übergeht. Von da ab wird unter Schütteln tropfenweise bis zum sehr scharfen Farbumschlag der Chloroformschicht von Violett in Hellgelb (JCl) weitertitriert. Beim Übergang von Perjodat in JCl werden 6 Oxydationsäquivalente frei.

Bestimmung von Kupfer. a) Man fällt wie gewöhnlich als Kupfer(I)-rhodanid, bringt den mit 1%iger Ammoniumsulfatlösung thiocyanatfrei gewaschenen Niederschlag mit dem Filter in einen Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen, setzt 30 ml konz. Salzsäure, 20 ml Wasser und 5 ml Chloroform zu und titriert wie angegeben mit Standardperjodatlösung. 7 KJO_4 entsprechen 6 Cu. — b) Man verwendet zur Fällung von $Cu_2(SCN)_2$ einen bekannten Überschuß an KSCN-Lösung, kocht das Filtrat in Kohlendioxydatmosphäre SO_2-frei und titriert nach Zusatz von Salzsäure und Chloroform mit KJO_4-Lösung. Als Rechnungsgrundlage dient, daß 1 Mol Perjodat 1 Mol Rhodan-Ion entspricht. — c) Man fällt Kupfer aus neutraler oder schwach saurer Lösung als Kupfer-Quecksilberthiocyanat, $Cu[Hg(SCN)_4]$. (Das Fällungsreagens enthält 39 g KSCN + 27 g $HgCl_2$ im Liter.) Der grünlichgelbe Niederschlag wird nach Stehen über Nacht in einem Gooch-Tiegel gesammelt, mit einem Überschuß an Salzsäure in einen Erlenmeyer-Kolben gelöst und nach Zusatz von 5 ml Chloroform mit KJO_4-Lösung titriert. 4 Mole KJO_4 entsprechen 1 g-Atom Cu. — *Bestimmung von Quecksilber.* a) Die Quecksilber(II)-chlorid enthaltende Lösung wird in einem Erlenmeyer-Kolben mit 2 ml n Salzsäure und einem Überschuß

[1] J. Indian chem. Soc. **29**, 517 (1952). Panjab Univ. College, Hoshiarpur (Indien).

50%iger phosphoriger Säure versetzt. Nach 12 Std wird der Hg_2Cl_2-Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit dem Filter in einen ERLENMEYER-Kolben gebracht. Nach Zusatz von 30 ml konz. Salzsäure, 20 ml Wasser und 5 ml Chloroform wird mit KJO_4-Lösung titriert. 1 KJO_4 entspricht 6 Hg. b) Man fällt Quecksilber als $Zn[Hg(SCN)_4]$ (Fällungsreagens: 39 g KSCN + 29 g $ZnSO_4$ im Liter), filtriert, wäscht und titriert nach Zusatz von Salzsäure und Chloroform mit KJO_4-Lösung. 4 Mole KJO_4 entsprechen 1 g-Atom Hg. — *Bestimmung von Zink und Kobalt.* Die beiden Metalle können mit dem gleichen Reagens wie Kupfer als Quecksilber(II)-thiocyanate gefällt und bestimmt werden. 4 Mole KJO_4 entsprechen 1 g-Atom Zn bzw. 1 g-Atom Co. — *Bestimmung von Eisen.* a) Die Eisen in zweiwertiger Form enthaltende Lösung wird mit 50 ml konz. Salzsäure und 5 ml Chloroform versetzt und mit KJO_4-Lösung titriert. 1 KJO_4 entspricht 6 Fe. — b) Man titriert Fe^{II} in schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von Kaliumferricyanid als Tüpfel-Indicator mit KJO_4-Lösung, wobei JO_4^- nur zu JO_3^- reduziert wird. 1 KJO_4 entspricht also in diesem Falle 2 Fe. H. SCHMIDT.

Die potentiometrische Titration von Jodat mit Jodidlösung untersuchen H. T. S. BRITTON, R. E. COCKADAY und J. K. FOREMAN[1]. Sie bestätigen und erweitern die Angaben von E. MÜLLER und E. JUNCK[2]. Die Titrationspotentialkurven die in (bis 6 n) schwefelsauren und in schwach (bis 0,35 n) salzsauren Lösungen erhalten werden, steigen zunächst kurz an, um bei einem Verbrauch von 5 Mol KJ je Mol KJO_3 zu einem jähen, mit der Schwefelsäurekonzentration wachsenden Potentialabfall zu führen. In über 0,35 n salzsauren Lösungen bildet sich immer deutlicher ein erster Potentialsprung aus, dem die Beendigung der Reaktion

$$JO_3^- + 2\,J^- + 3\,Cl^- + 6\,H^+ = 3\,JCl + 3\,H_2O$$

entspricht. Schließlich wird auch JCl quantitativ nach

$$JCl + J^- = J_2 + Cl^-$$

reduziert, womit der zweite Potentialsprung eintritt. Zwischen *n* und etwa 2 n HCl liegen beide Potentialsprünge stöchiometrisch richtig. Bei weiterer Steigerung der Salzsäurekonzentration (bis 7,5 n HCl) treten beide Potentialsprünge vorzeitig auf, und zwar der erste bei Zugabe von 1,5 Molen KJ je Mol KJO_3. Dies wird auf die Bildung von etwas JCl_3 zurückgeführt, das im weiteren Verlauf der Titration wieder verschwindet.

Für die Analyse folgt aus der Untersuchung, daß man Jodat in bis 6 n schwefelsaurer und in bis 0,35 n salzsaurer Lösung mit Jodidlösung potentiometrisch auf Grund der Umsetzungsgleichung

$$JO_3^- + 5\,J^- + 6\,H^+ = 3\,J_2 + 3\,H_2O$$

genau bestimmen kann. R. LANG.

Die Reaktion zwischen Brom und Jodid und die Reaktion zwischen Bromat und Bromid in wäßrigen Lösungen untersuchen H. T. S. BRITTON und H. GREENSLADE BRITTON[3] elektrometrisch. *Die potentiometrische Titration von Jodid mit Bromwasser* in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung gibt zwei ausgeprägte Potentialsprünge, von denen der erste mit Beendigung der Reaktion $Br_2 + 2\,J^- = 2\,Br^- + J_2$ (1) und der zweite am Ende der ihr folgenden Reaktion $Br_2 + J_2 = 2\,JBr$ (2) auftritt. Die Potentialänderungen sind positiv. In neutraler Lösung ist der

[1] J. chem. Soc. (London) **1952**, 3877. Wash. Singer Lab., Univ. College, Exeter (England).

[2] Z. Elektrochem. **31**, 200 (1925).

[3] J. chem. Soc. (London) **1952**, 3879. Wash. Singer Lab., Univ. College, Exeter (England).

erste Potentialsprung gut ausgebildet, der zweite nur angedeutet. Auch bei der umgekehrten Titration von Brom in saurer Lösung mit Jodid erhält man zwei Potentialsprünge, und zwar den ersten zu Ende der Reaktion $Br_2 + J^- = JBr + Br^-$ (3) und den zweiten zu Ende der Reaktion $JBr + J^- = J_2 + Br^-$ (4). Die Potentialänderungen sind hier negativ. Die Potentialsprünge (3) und (4) liegen aber nur dann stochiometrisch richtig, wenn Bromid in hoher Konzentration (am besten in gesättigter Lösung) neben Brom vorliegt, oder wenn bei geringer Bromidkonzentration in schwefelsaurer Lösung vor der Potentialmessung die Gleichgewichtseinstellung abgewartet wird. Mit Abnahme der Bromidkonzentration, aber auch der Acidität macht sich zunehmend Jodatbildung gemäß der langsam verlaufenden Reaktion

$$2\,Br_2 + JBr + 3\,H_2O \rightleftharpoons JO_3^- + 5\,Br^- + 6\,H^+ \qquad (5)$$

störend bemerkbar. Die Jodatbildung bleibt aber entsprechend der Gleichgewichtslage und der geringen Geschwindigkeit stets unvollständig. Sie ist in neutraler, bromidfreier Lösung am weitesten gehend. Die Autoren befassen sich eingehend mit der Deutung der Abweichungen vom ungestörten Potentialverlauf unter Heranziehung von Leitfähigkeitsmessungen und Messungen des sich ändernden p_H-Wertes der Lösung während der Titration.

Die potentiometrische Titration von Bromat in schwefelsaurer Lösung gibt zu Ende der Reaktion

$$BrO_3^- + 5\,Br^- + 6\,H^+ = 3\,Br_2 + 3\,H_2O \qquad (6)$$

einen jähen Potentialabfall. In salzsaurer Lösung treten viel früher unstöchiometrisch liegende Wendepunkte in der Potentialkurve auf, die eine eindeutige Erklärung nicht zulassen. Ein Potentialsprung analog dem in schwefelsaurer Lösung bleibt aus.

Für die Praxis der Analyse ist aus der Untersuchung zu folgern, 1. daß Jodid in neutraler und saurer Lösung mit Bromwasser gemäß Reaktion (1), 2. daß Brom in saurer mit Bromid gesättigter Lösung mit Jodidlösung gemäß Reaktion (3) und 3. daß Bromat in schwefelsaurer Lösung mit Bromidlösung gemäß Reaktion (6) potentiometrisch genau titriert werden können. R. Lang.

Die Reaktion zwischen Bromat und Jodid in schwefelsaurer und salzsaurer Lösung verfolgen H. T. S. Britton und H. Greenslade Britton[1] potentiometrisch. Bei Aufnahme der Titrationspotentialkurven, die man erhält, wenn Bromat mit Jodidlösung titriert wird, zeigen sich zwei ausgeprägte Potentialsprünge. Der erste Potentialsprung in schwefelsaurer Lösung ist durch die Reaktionsfolge (1) und (2)

$$BrO_3^- + J^- \rightarrow JO_3^- + Br^- \qquad (1)$$

$$1/3\,JO_3^- + Br^- + 2\,H^+ + 2/3\,J^- \rightarrow JBr + H_2O \qquad (2)$$

zu deuten, an deren Ende er auftritt. Der zweite stellt sich mit Ablauf der nebeneinander stattfindenden Vorgänge (3) und (4)

$$2/3\,JO_3^- + 4\,H^+ + 10/3\,J^- \rightarrow 2\,J_2 + 2\,H_2O \qquad (3)$$

$$JBr + J^- \rightarrow J_2 + Br^- \qquad (4)$$

ein. Bei Schwefelsäurekonzentrationen größer als 4 n treten infolge der Zersetzung von Bromat abweichende Potentiallagen auf. In salzsauren Lösungen ist der Reaktionsmechanismus weniger eindeutig. Die Lage der Potentialsprünge ändert sich mit der Salzsäurekonzentration und ist auch abhängig von der Zeit, nach der die

[1] J. chem. Soc. (London) **1952**, 3887. Wash. Singer Lab., Univ. College, Exeter (England).

Potentiale gemessen werden. Nur bis zur Konzentration 0,2 n Salzsäure ist der zweite Potentialsprung von der Zeit unabhängig und liegt stets stöchiometrisch richtig.

Als Regel für die potentiometrische Titration von Bromat mit Jodid kann darum gelten, daß solche Bestimmungen bei höchstens 4 n Schwefelsäure- oder 0,2 n Salzsäurekonzentration vorgenommen werden sollen und bis zum zweiten Potentialsprung, der mit Ende der Bruttoreaktion (Summe der Teilreaktionen 1—4)

$$BrO_3^- + 6\,J^- + 6\,H^+ = Br^- + 3\,J_2 + 3\,H_2O$$

erfolgt, fortzusetzen sind. R. Lang.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Atmosphärische Luft. *Zur Bestimmung kleiner Alkalimengen in der Luft* verwendet G. S. Luzina[1] 90 mm hohe Absorptionsgefäße aus Glas von 42 mm Durchmesser, in welche ein bis auf den Boden reichendes, mit einer Frittenplatte abgeschlossenes Einleitungsrohr eingeschmolzen ist. Dadurch kommt man mit einer geringen Menge Absorptionsmittel aus. Als Absorptionslösung dient Wasser oder verdünnte Salzsäure. Beim Durchleiten der zu prüfenden Luft enthält bereits das zweite Absorptionsgefäß nur noch 10—11% der Gesamtalkalimenge, während das dritte Gefäß schon alkalifrei ist. Der gefundene Alkaligehalt beim Arbeiten mit Watte oder Filterpapier als Adsorptionsmittel ist um 50% niedriger als beim Arbeiten mit Lösungen. Zur Bestimmung werden die Absorptionsgefäße mit je 10 ml Wasser oder verdünnter Säure gefüllt und die Luft wird mit einer Geschwindigkeit von 0,30—0,35 ml/sec durchgeleitet. Nach der Absorption wird mit verdünnter Salzsäure in Gegenwart von Methylorange titriert.

Die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Brom in der Luft nach M. T. Berkovič und G. S. Luzina[2] beruht auf der Farbreaktion mit Fluorescein unter Bildung von Eosin, wobei die hellgrüne Absorptionslösung sich rosa färbt. Man löst 12 mg Fluorescein in 5—8 ml Alkohol, überführt die Lösung in einen Meßkolben und verdünnt mit 0,1 n Salzsäure bis zur Marke. Die Arbeitslösung wird durch Verdünnen von 43 ml Hauptlösung auf 200 ml mit Wasser hergestellt. Zur Bestimmung wird die Luft mit einem Aspirator durch 2 mit je 10 ml Fluoresceinlösung gefüllte Absorptionsgefäße mit einer Geschwindigkeit von 20—25 l Std geleitet. Die Absorptionslösungen werden vereint und ein Teil wird zur Colorimetrierung verwendet. Zum Farbvergleich dient eine künstliche Skala, die aus der Arbeitslösung von Fluorescein, aus Kaliumdichromatlösung mit einer Konzentration von 50 mg/l und aus 0,2%iger alkoholischer Methylrotlösung, 20fach mit Wasser verdünnt, hergestellt wird. Stickoxyde in geringen Mengen stören die Bestimmung nicht. Jod stört schon in Mengen, die 2mal geringer sind als die Brommenge. Chlor und Chlorwasserstoff zeigen keinen Einfluß auf die Farbreaktion. Nach der beschriebenen Methode kann noch 1 μg Brom in der Probe bestimmt werden. A. Trofimow.

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1402 (1951) [Russisch]. Allunions wissensch. Inst. für Arbeitsschutz.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1399 (1950) [Russisch]. Allunions wissensch. Inst. für Arbeitsschutz.

Den Jodgehalt der Luft bestimmt H. Spitzy[1] nach der von R. Fischer und T. Langhammer[2] vereinfachten Chauerschen Methode mit der Abänderung, daß der alkoholische Pottascheextrakt nach dem Verdampfen des Alkohols 10 min auf 450° C und, falls braune Stellen im Salzrückstand Reste von organischer Substanz anzeigen, kurz über einem Bunsenbrenner noch höher erhitzt wird, um die störenden organischen Bestandteile sicher zu beseitigen. Bei höherem Jodgehalt der Luft (über 5 μg im m³) werden größere und mehr Absorptionswaschflaschen mit Pottaschelösung benutzt, die Luftmenge für eine Analyse wird vermindert (unter 1 m³) und die Durchsauggeschwindigkeit herabgesetzt. Bei der Analyse von Luft in Inhalationsräumen, in denen stark chloridhaltige Sole versprüht wird, muß man den Rückstand des alkoholischen Pottascheextraktes zur Befreiung vom Chloridballast noch einmal portionsweise mit Alkohol extrahieren, ohne dabei aufzukochen.

F. Neumann.

Zur Bestimmung von Trichloräthylen in der Luft leiten J. Deshusses und P. Desbaumes[3] 10—15 Liter Luft nach elektrischer Erwärmung zum Trocknen über Calciumchlorid und absorbieren das Trichloräthylen dann in einem mit 8—9 g Kieselgel (Hersteller: Chem. Fabrik Uetikon, Qualität engporig, 2 mm) gefüllten Röhrchen. Nach der Absorption wird das Röhrchen in einer besonderen Apparatur auf 140° C erhitzt, das Trichloräthylen durch einen mit Wasserdampf gesättigten Luftstrom ausgetrieben und in einem Quarzrohr (550 mm lang, ∅ 5 mm) bei 900 bis 1000° C zersetzt. Zum Austreiben des Trichloräthylens benötigt man etwa 10 Liter Luft (Arbeitszeit: 1 Std), die man zuvor mit 0,03 n Silbernitratlösung wäscht und in einer mit 80° C warmen Wasser gefüllten Waschflasche mit Wasserdampf sättigt. Der durch thermische Zersetzung entstandene Chlorwasserstoff wird in den verschiedenen Absorptionsgefäßen in gesättigter wäßriger Na_2CO_3-Lösung mit einem As_2O_3-Gehalt von 0,5% aufgefangen. Die Chlorbestimmung kann gravimetrisch oder bei Reihenuntersuchungen auch titrimetrisch nach Volhard durchgeführt werden. 1 g AgCl entspricht 0,3057 g Trichloräthylen, 1 ml 0,03 n $AgNO_3$-Lösung 1,315 mg Trichloräthylen.

J. Koch.

Eine von B. S. Bojkina[4] ausgearbeitete *Schnellmethode zur Bestimmung von Benzoldämpfen in der Luft* beruht auf der Nitrierung von Benzol zu Dinitrobenzol, welches anschließend in acetonischer Lösung colorimetriert wird. Man schüttelt in einer Pipette 1 l Luft 30 min mit 10 ml Nitriersäure, überführt 4 ml Reaktionsgemisch in einen mit 24 ml Wasser gefüllten Scheidetrichter, schüttelt gut durch und extrahiert nach dem Abkühlen das Dinitrobenzol 3 min mit 10 ml Äther. Die ätherische Schicht wird mit 10 ml Wasser gewaschen. 3 ml Auszug werden in einem Colorimetrierglaschen mit 7 ml Aceton und 1 ml 40%iger Natronlauge 2 min geschüttelt und nach 20 min wird die Farbintensität im Komparator mit einer Skala von künstlichen Standardfarben verglichen. Zur Herstellung der Skala werden Cellophanstreifen in ein Gemisch aus 3 Teilen 0,005%iger wäßriger Methylviolettlösung und 1 Teil 0,005%iger wäßriger Safraninlösung kürzere oder längere Zeit eingetaucht. Unter den gefärbten Blättchen werden diejenigen ausgesucht, die nach ihrer Farbintensität einer bestimmten Konzentration der normalen Skala für Benzol entsprechen. Diese wird aus Standardlösungen von m-Dinitrobenzol in Aceton mit

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 196 (1952). Chem. Abt., Paracelsus-Inst., Bad Hall, Oberösterreich.

[2] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 21 (1951); vgl. diese Z. **136**, 303 (1952).

[3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **43**, 343 (1952). Lab. cantonal, Genf.

[4] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1400 (1950) [Russisch]. Staatl. wissensch. Inst. für Arbeitshyg. u. Berufskrankh.

einer Konzentration von 0,215 und 0,0215 mg in 1 ml Lösung, entsprechend 0,1 und 0,01 mg Benzol in 1 ml Lösung hergestellt. Die ausgesuchten Cellophanstreifen werden zu Kreisen von 12 mm Durchmesser geschnitten und auf Glasplatten von 2 × 12 cm mit 5%iger Gelatinelösung aufgeklebt. – Die Analysendauer beträgt 1 Std. A. Trofimow.

Wasseranalyse. Ju. Ju. Lurje und Z. V. Nikolaeva[1] empfehlen *zur colorimetrischen Bestimmung von Calcium und Kalium* ein Verfahren, das auf der Bildung des Komplexsalzes $K_2Ca[Ni(NO_2)_6]$ beruht. Im Niederschlag wird die NO_2-Gruppe mit Sulfanilsäure-Naphthylamin in essigsaurer Lösung oder Nickel mit Dimethylglyoxim und Bromwasser colorimetrisch bestimmt. — *Bestimmung von Calcium.* Das Fällungsreagens wird hergestellt durch Lösen von 30 g Nickelnitrat und 45 g Kaliumnitrit in 100 ml Wasser. Zur Lösung werden 2 mg Calcium in Form von Calciumchloridlösung (1—2 ml) gegeben, und nach Stehen über Nacht wird das ternäre Salz abfiltriert. Das Reagens fällt in schwachsaurer Lösung Calcium und andere Erdalkalimetalle, gibt aber keinen Niederschlag mit Al-, Fe-, Mn-, Cu-, Zn- und Mg-Salzen. Man neutralisiert 5 ml des zu untersuchenden Wassers mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylorange und setzt 5 ml Fällungsreagens zu. Bei mehr als 0,2 mg Calcium tritt eine Trübung nach 20—30 min, bei 0,1 mg in 1 Std auf. Vollständige Ca-Fällung erfolgt in der Kälte in 5 Std, bei 40—50° C in 3 Std. Es wird zentrifugiert, durch einen Glasfiltertiegel filtriert, der an der Wand haftende Niederschlag wird mit 25%iger Kaliumnitratlösung, gesättigt mit dem Komplexsalz, auf das Filter gespült, mit unverdünntem Aceton gewaschen, auf dem Filter mit 5 ml 3%iger Essigsäure gelöst und das Filter 4—5mal mit heißem Wasser nachgewaschen. Die Lösung wird im 100 ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt. Man verdünnt 0,5—2,0 ml dieser Lösung mit Wasser auf 50 ml, fügt 1 ml Sulfanilsäurereagens zu und vergleicht nach 30 min die Färbung mit Standardlösungen in Hehner-Zylindern. Sulfanilsäurereagens: Man mischt gleiche Teile der Lösungen von 1,6 g Sulfanilsäure in 200 ml 30%iger Essigsäure und 1 g α-Naphthylamin in 200 ml 30%iger Essigsäure. Die Genauigkeit der Bestimmung ist ausreichend. Es können noch 5 mg/Liter Calcium mit einem relativen Fehler von 15—20% bestimmt werden. Zur Erzielung genauerer Werte oder bei noch geringeren Konzentrationen muß das zu analysierende Wasser vorher eingeengt werden. — *Bestimmung von Kalium.* Das Fällungsreagens wird hergestellt durch Zugabe von 30 g Nickelnitrat und 36 g Natriumnitrit zu 100 ml gesättigter Calciumchloridlösung. Zum Schluß werden 2 mg Kalium als Kaliumchloridlösung (1—2 ml) zugegeben und nach Stehen über Nacht wird das Komplexsalz abfiltriert. Man gibt in ein Zentrifugiergläschen 1 ml Kaliumchloridlösung mit einem Gehalt von 0,1—0,5 mg Liter Kalium, 0,1 ml Salzsäure (1,12) und 5 ml Fällungsreagens, zentrifugiert nach 2 bis 3 Std, filtriert durch einen Filtertiegel und wäscht den Niederschlag 5—6mal mit durch Komplexsalz gesättigtem, unverdünntem Aceton. Der Niederschlag wird auf dem Filter mit 5 ml 3%iger Essigsäure gelöst und die Lösung im 100 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Man verdünnt 0,5—2 ml dieser Lösung auf 50 ml, gibt das obige Nitritreagens zu und vergleicht nach 30 min die Färbung mit Standardlösungen. Zur Darstellung der Standardlösung werden 0,2647 g $NaNO_2$ in 1 Liter Wasser gelöst, die Lösung wird auf das 10fache Volumen mit Wasser verdünnt: 1 ml entspricht 0,005 mg Kalium. — Die Bestimmung kann auch durch Colorimetrierung von Nickel beendet werden. In diesem Fall wird der Komplexniederschlag in Essigsäure gelöst und die Lösung mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Man versetzt 10—20 ml dieser Lösung im 25 ml-Meßkolben mit 1 ml Bromwasser, 12%igem Ammoniak bis zum Verschwinden der Bromfärbung und 1 ml im Über-

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1058 (1950) [Russisch]. „Wodgeo"-Inst.

schuß, sodann mit 0,5 ml alkoholischer Dimethylglyoximlösung, füllt bis zur Marke auf und vergleicht nach 10 min die Färbung mit Standardlösungen. — Vorbereitung zur Kaliumbestimmung: Man verdampft eine 0,1—1 mg Kalium enthaltende Probe des zu untersuchenden Wassers in einer Platinschale zur Trockne, zerstört die organischen Substanzen durch Glühen, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure (1:1), dampft erneut ein, löst den Rückstand in wenig Wasser und filtriert. Die erhaltene Lösung wird auf 2 ml eingeengt, in ein Zentrifugiergläschen übergeführt, mit 0,5 ml Salzsäure (1,12) und 5 ml Fällungsreagens versetzt und die Analyse wie oben beendet. Die Methode ist bedeutend schneller als die üblichen und ausreichend genau.
A. Trofimow.

Bei der Härtebestimmung im Wasser mit Hilfe des *Komplexonverfahrens* nach G. Schwarzenbach schlagen G. Gad und E. Fürstenau[1] vor, die Carbonathärte des Wassers vor der eigentlichen Titration mit Komplexon III durch Titration mit 0,1 n Säure zu bestimmen und durch Aufkochen zu beseitigen. Es besteht nämlich sonst bei härterem Wasser die Gefahr, daß nach Zusatz des Ammoniak-Ammoniumchloridpuffers $CaCO_3$ ausfällt. Wendet man bei der Titration der Carbonathärte 1—2 Tropfen 0,1%iger Methylorangelösung an, so wird später der Umschlag von Eriochromschwarz T nicht beeinträchtigt. Bei der gesonderten Bestimmung von Ca und Mg mit Komplexon III wurde das Verfahren von Schmitz angewandt und folgendermaßen verfahren: Man titriert zuerst mit 0,1 n Säure die Alkalität, verwendet jedoch Tashiro-Indicator, der bei der nachfolgenden Titration des Calciums das Erkennen des Umschlags von Murexid nicht beeinträchtigt. Nach dem Farbumschlag von Grün nach Rot setzt man noch 0,5 ml 0,1 n Säure hinzu, verkocht die Kohlensäure und bringt die etwa 50° C warme Probe mit Natronlauge auf p_H 12—13. Hierauf fügt man 1 ml kalt gesättigte wäßrige Murexidlösung hinzu und titriert mit Komplexonlösung bis zum Farbumschlag von Rot nach Blauviolett. Die Erkennung des Endpunkts erfolgt leichter, wenn man gegen eine Blindprobe von dest. Wasser titriert, die dieselben Mengen NaOH, Murexid und 0,5 ml Komplexonlösung enthält. Nun säuert man die austitrierte Probe mit 0,5 ml 25%iger Salzsäure an, erwärmt zur Zerstörung des Murexids kurz auf 60—80° C und titriert dann Mg nach der Methode von Schwarzenbach. Die tabellarische Zusammenstellung der Versuchsergebnisse zeigt, daß die Resultate der Gesamthärtebestimmung denjenigen, die nach der Palmitatmethode von Froboese erhalten werden, überlegen sind und daß die Resultate der getrennten Ca- und Mg-Bestimmung ebenso genau sind wie bei Verwendung von gravimetrischen Methoden. Barbara Grüttner.

E. L. Molt[2] berichtet über *die Bestimmung von unterchloriger Säure in Anwesenheit von Monochloramin in gechlortem Trinkwasser.* HOCl und NH_2Cl sind miteinander durch das sich rasch einstellende Gleichgewicht: $HOCl + NH_4^+ \rightleftharpoons NH_2Cl + H_2O + H^+$ verbunden, dessen Lage durch Ammonium- und Wasserstoff-Ionen maßgebend beeinflußt wird. Diesem Umstande wurde bisher zu wenig Beachtung geschenkt. Nach einer kritischen Besprechung der bisher vorgeschlagenen Methoden[3], von denen nur die amperometrische Titration verhältnismäßig günstige Resultate erwarten läßt, weist der Verf. auf die Möglichkeit hin, das *Redoxpotential* zur Bestimmung des HOCl-Gehaltes heranzuziehen. Läßt man zu einer HOCl-Lösung eine Lösung von NH_4Cl zufließen, so sinkt das Redoxpotential, bis die Gesamtmenge HOCl in NH_2Cl umgesetzt ist. Bei weiterem NH_4Cl-

[1] Gesundheitsingenieur **74**, 199 (1953). Inst. für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Berlin-Dahlem.

[2] Chem. Weekbl. **1953**, 164 [Holländisch]. Lab. d. Trinkwasserleitung d. Gemeinde Rotterdam.

[3] Vgl. u. a. diese Z. **134**, 391 (1951/52); **138**, 213 (1953).

Zusatz bleibt das Potential unverändert. Zur Durchführung der Bestimmung bringt man die Lösung mit Phosphatpuffer auf p_H 7,65 und titriert unter Verwendung einer Gold-Indicatorelektrode und einer Kalomel-Vergleichselektrode. Das Verfahren gibt nach den mitgeteilten Analysen bei Chlorgehalten zwischen 1 und 10 mg/Liter sehr befriedigende Werte. Es ist aber auch für kleinere Chlorgehalte (bis etwa 0,05 mg/Liter) anwendbar. Störungen sind zu erwarten, wenn das Wasser außer HOCl und NH_2Cl andere Chlorammoniakverbindungen, z. B. $NHCl_2$ oder NCl_3 enthält. A. Kurtenacker.

Zur Bestimmung von Fluorid in Trinkwasser verbessern St. Megregian und F. J. Maier[1] die amerikanische Standardmethode[2], die auf der Schwächung der Farbstärke des Alizarin-Zirkonlacks durch Fluor-Ionen beruht und die noch Mängel wegen ungenügender Befolgung des Lambert-Beerschen Gesetzes, engen Anwendungsbereiches und zu geringer Farbabstufung mit Änderung der Fluoridkonzentration aufweist. Die Verf. messen zunächst die starke Abhängigkeit der Farbintensität und ihre Beeinflussung durch Fluor-Ionen von dem Mengenverhältnis Alizarin zu Zirkon und finden ein Verhältnis von 7,5:1 am günstigsten (Absorptionsmessung bei 525 mμ)[3]. Als Reagenzien empfehlen sie: *A.* 0,750 g Alizarinrot S gelöst zu 1 Liter Wasser. *B.* 0,368 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ oder 0,294 g $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ gelöst in 100 ml Wasser und angesäuert mit 900 ml einer wäßrigen Mischsäure, die im Liter 37 ml konz. Schwefelsäure und 112 ml konz. Salzsäure enthält. — *Ausführung.* Zu 100 ml Trinkwasser mit weniger als 4 mg F Liter (andernfalls mit dest. Wasser verdünnen) fügt man nacheinander 5 ml *A* und 5 ml *B*, läßt 60 min stehen und colorimetriert bei 525 mμ. Von den sonstigen im natürlichen Wasser anwesenden Ionen stören Ca und Mg überhaupt nicht, Orthophosphat bis zum 5fachen des Fluorgehaltes ebenfalls nicht, darüber hinaus täuscht es in geringem Maße F^- vor. Hexametaphosphat täuscht in jeder Menge rund $^1/_{10}$ seines Gewichtes F^- vor. Fe^{III}-Ionen vermindern in geringem Maße die F-Werte. Elementares Chlor bleicht die Alizarinfarbe und muß deshalb vorher mit Arsenit, Sulfit oder Thiosulfat reduziert werden. Aluminium stört durch Bildung von $[AlF_6]^{3-}$-Ionen.

Falls man die Farbintensität nicht photometrieren, sondern den Fluorgehalt visuell, etwa in Nessler-Zylindern, mit Standardlösungen vergleichen will, verwendet man besser ein in einer Lösung haltbares Reagens, das im Liter neben Wasser 0,420 g Alizarinrot S und 0,251 g $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ oder 0,20 g $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ sowie 58,6 ml konz. Schwefelsäure enthält. Man setzt dann zu 100 ml Trinkwasser 5 ml Reagens hinzu, läßt 1 Std stehen und vergleicht mit ebenso angesetzten Standards mit Fluorgehalten von 0,0 2,0 mg Liter. Man kann auf diese Weise noch Fluorunterschiede von 0,02 mg/Liter wahrnehmen. F. Neumann.

Margaret J. Price und O. J. Walker[4] verwenden *für die Fluorbestimmung in Wasser die Aluminium-Hämatoxylin*-Methode[5]. Der purpurrote Aluminium-Hämatoxylinlack wird durch Fluorid zu gelbem Hämatoxylin ausgebleicht. Für die Brauchbarkeit der Methode ist die Anwendung von reinem Hämatoxylin in einer oxydierten Form wesentlich. — *Hämatoxylinlösung.* Man löst 0,1 g umkristalli-

[1] J. Amer. Water Works Assoc. **44**, 239 (1952). U. S. Publ. Health Service, Washington, D. C.

[2] Standard Methods for the Examination of Water and Sewage. Am. Public Health Ass. & Am. Water Works Ass., New York, 9th ed., 1946.

[3] Vgl. Boonstra, J. B.: Rec. Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **70**, 325 (1951); vgl. diese Z. **137**, 139 (1952/53).

[4] Analyt. Chemistry **24**, 1593 (1952). Univ. Edmonton, Alberta (Canada).

[5] Okuno, H.: J. chem. Soc. Japan **63**, 23 (1942). J. Faculty Sci., Hokkaido Imp. Univ. **3** (3), 94 (1942).

siertes Hämatoxylin in 55 ml 0,009 n Salzsäure bei 60° C, fügt zu der warmen Lösung 0,02 n NaOH-Lösung bis zum Farbumschlag in Rot und versetzt dann nacheinander mit 3 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd und 100 ml 1%iger Essigsäure. Vor Benutzung soll die Lösung 1 Std stehen. — *Fluorreagens.* Man verdünnt Aluminiumsulfatlösung (0,05 mg Al je Milliliter) mit 850 ml Wasser, fügt unter Rühren 25 ml gesättigte $NaHCO_3$-Lösung und 15 ml Hämatoxylinlösung zu, läßt 1 Std stehen und versetzt dann mit 10 ml 1:2 verdünnter Essigsäure. Das Reagens kann 48 Std nach Herstellung verwendet werden und ist 1 Woche haltbar. — *Fluorbestimmung.* Man versetzt 100 ml der Wasserprobe mit 10 ml Reagens (der p_H-Wert ist jetzt 4,6), läßt 4 Std stehen und mißt dann im photoelektrischen Colorimeter mit Farbfilter von 550 mμ gegen Wasser. Zur Aufstellung der Eichkurven dienen Lösungen mit 0—0,14 mg F in 100 ml. — Für den Sulfatgehalt des Wassers müssen kleine Korrekturen angebracht werden, und zwar sind für 1 g SO_4 je Liter 0,2 mg F vom Resultat abzuziehen. Bis zu Phosphatkonzentrationen von 8 mg/Liter sind Korrekturen nicht notwendig, wenn das Wasser 0,4—1,4 mg Liter Fluor enthält. In fluorfreien Lösungen werden aber durch Phosphatgehalte von 0,2—8 mg/Liter Fluorgehalte von 0,1—0,4 mg/Liter vorgetäuscht. A. Kurtenacker.

Über Anwendungen des Karl-Fischer-Verfahrens zur Wasserbestimmung in der Sprengstoffchemie berichtet E. Eberius[1]. Nach Darlegung der Grundlagen des Verfahrens[2] werden die Wasserbestimmungsmethoden in den Ausgangsstoffen und in den Erzeugnissen der Sprengstoffindustrie vergleichend mit den bisher üblichen Methoden behandelt und die Vorteile des neuen Verfahrens herausgestellt. Zur Bestimmung in *Ammoniumnitrat* schüttelt man 10—15 g Probe mit 100 ml Methanol und titriert sofort. Zeitbedarf 6 min gegenüber 24 Std beim Trocknungsverfahren. In *Ammoniumoxalat* kann das Kristallwasser (1 Mol) leicht und genau festgestellt werden. Als Lösungsmittel kommen Methanol, Pyridin, Essigester oder Dioxan dienen. (Ammoniumoxalat wird von R. P. Rennie und J. L. Monkman[3] als Standardsubstanz zur Titerstellung des Karl-Fischer-Reagenses empfohlen.) *Baumwolle* und *Zellstoff* lassen sich vorzüglich mit dem Fischer-Reagens untersuchen. Man schlämmt 2 g mit 100 ml Methanol auf, hält 15 min auf 30° C, kühlt ab und titriert in 50 ml der Lösung. Das Verfahren liegt hinsichtlich des geringen Material- und Zeitbedarfs als Schnellmethode an der Spitze der bekannten Verfahren. Besonders eindrucksvoll äußert sich die Überlegenheit des Karl-Fischer-Verfahrens bei der Wasserbestimmung in *Glycerin* und *Äthylenglykol*, die nach den üblichen Verfahren (Dichte, Refraktion) nur schwer und mit beträchtlichem Zeitaufwand durchzuführen ist. *Für die Wasserbestimmung in Mischsäure* (Schwefel-Salpetersäure) wird folgende Arbeitsweise empfohlen: Man gibt in einen 100 ml-Erlenmeyer-Kolben etwa 20 ml Pyridin, wägt, läßt etwa 2 g Mischsäure zutropfen und wägt wieder. Nach Zugabe von 20 ml Methanol und Auflösen des geringen Niederschlags unter leichtem Schwenken des verschlossenen Kolbens in kaltem Wasser titriert man wie üblich mit dem Fischer-Reagens. In einem Blindversuch wird der Wassergehalt der je 20 ml Pyridin und Methanol enthaltenden Mischung festgestellt. Die Bestimmung gibt eine für betriebstechnische Zwecke hinreichende Genauigkeit (± 0,2% bei bis zu 4,5% H_2O-Gehalt). — *In den Erzeugnissen der Sprengstoffindustrie* können bei der üblichen Trocknung bei erhöhter Temperatur leicht Explosionen eintreten, die beim Fischer-Verfahren ausgeschlossen sind. Von *Schwarzpulver* laugt man 50 g durch einstündiges, langsames Überklopfbewegen in einer 250 ml-Glasstopfenflasche mit 100 ml trocknem Methanol aus und verwendet 20 ml der Lösung zur Titration.

[1] Angew. Chem. **64**, 195 (1952).
[2] Vgl. auch E. Eberius, diese Z. **137**, 81 (1952/53).
[3] Canad. Chem. Process Ind. **1945**, 366.

Ähnlich verfährt man bei *Nitrocellulose*. Von *Nitroglycerin* werden 20 g mit Pyridin (oder Methanol) zu 50 ml aufgefüllt und dann titriert. *Rauchschwaches Pulver* wird mit einem vortitrierten Gemisch von Äther-Methanol (1:1) oder Pyridin-Äthylacetat (1:1) gerührt. Von *Pikrinsäure* gibt man 2 g in 50 ml austitriertes Methanol, setzt 10 ml Pyridin und 5,00 ml FISCHER-Reagens zu und titriert mit eingestelltem Wasser-Methanol zurück. Bei *Nitropenta* (*Pentaerythritoltetranitrat*) erfolgt die Titration in dem Methanolauszug direkt. Für den *Mischsprengstoff HTA* (*Gemisch aus Trinitrotoluol, Trimethylentrinitramin und Aluminium*) wird eine besondere Arbeitsweise beschrieben. Die Initiatoren *Quecksilberfulminat, Bleiazid, Bleistyphnat und Tetrazon* werden unter Vorsichtsmaßnahmen mit Äthanol oder Methanol behandelt. Die Titration erfolgt in den erhaltenen Lösungen

A. HERRMANN.

Für den Nachweis von Kupfer in Alkalicyanidlösungen empfehlen F. FEIGL und D. GOLDSTEIN[1] nach erfolgter Demaskierung mit Formaldehyd 2 Verbindungen, nämlich Natriumdiäthyldithiocarbaminat oder Kalium-mercapto-phenylthiothiodiazol. Eine rotbraune, bzw. bei Verwendung der letztgenannten Verbindung citronengelbe Färbung zeigt bei diesem Tüpfelnachweis die Anwesenheit von Kupfer an. Die Erfassungsgrenze beträgt beim ersten Reagens 0,35 μg (Grenzkonzentration 1:143000), beim zweiten Reagens 1 μg (Grenzkonzentration 1:50000). — *Arbeitsvorschrift.* 1 Tropfen der zu untersuchenden Lösung wird auf einer Tüpfelplatte mit einem Tropfen 1%iger (filtrierter) Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und anschließend mit 1—3 Tropfen 40%igem Formaldehyd versetzt. Je nach der vorhandenen Menge Kupfer entsteht ein brauner Niederschlag oder eine rotbraune Färbung. Bei kleinen Kupfermengen ist ein Blindversuch anzusetzen. Bei Durchführung des Nachweises in einem Mikroproberöhrchen kann das gebildete Kupferdiäthyldithiocarbaminat mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw. ausgeschüttelt werden, wodurch aber die Empfindlichkeit der Reaktion nicht wesentlich vergrößert wird. Kalium-mercapto-phenylthiothiodiazol wird ebenfalls in Form einer 1%igen Lösung angewendet; die Arbeitsweise ist genau die gleiche wie oben beschrieben. In Anwesenheit von Kupfer entsteht ein gelber Niederschlag oder eine Gelbfärbung.

H. SCHMIDT.

Zur Bestimmung von Calcium und Magnesium in kalk- und magnesiahaltigen Düngemitteln lösen H. W. BERKHOUT und N. GOOSSENS[2] die Substanz in konz. Salzsäure 30 min auf dem Wasserbad, wobei sich etwa vorhandene Kieselsäure abscheidet. Calcium wird in essigsaurem Milieu bei p_H 4,5 als Oxalat ausgefällt und schließlich im Niederschlag durch Titration mit Permanganat bestimmt. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Zerstörung der Oxalsäure mit Bromwasser gekocht, worauf man bei p_H 4,5 (Bromkresolgrünumschlag) Eisen, Aluminium und Mangan mit 1%iger KH_2PO_4-Lösung fällt. Im Filtrat wird Magnesium durch *Komplexontitration* in folgender Weise bestimmt: Nach Zugabe von 25 ml einer Pufferlösung (54 g Ammoniumchlorid und 350 ml 25%iges Ammoniak in 1 Liter) und 10 Tropfen Indicatorlösung (10 mg Eriochromschwarz T in 10 ml Wasser, die einige Tropfen konz. Ammoniak enthalten) wird die noch warme Flüssigkeit mit einer 0,05 m Komplexon III-Lösung (18,605 g im Liter) bis zur deutlichen Blaufärbung titriert. Den Überschuß an Komplexon III titriert man mit 0,05 m Zinksulfatlösung bis zur violetten Färbung zurück.

L. ACKER.

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 46 (1952). Lab. Prod. Mineral, Minist. Agric., Rio de Janeiro (Brasilien).

[2] Chem. Weekbl. **1952**, 580 [Holländisch]. Rijkslandbouwproefstation, Maastricht.

Zur Bestimmung von kleinen Zinkgehalten in Zink-Cadmiumlegierungen haben W. Scheller und W. D. Treadwell[1] drei Methoden ausprobiert. *Auf spektrographischem Wege* läßt sich noch 0,001% Zn abschätzen, wenn man die 20 mg Legierung enthaltende schwefelsaure Lösung in der Bohrung einer Graphitelektrode eindampft und im Niederspannungsbogen verflüchtigt. Zur genaueren Bestimmung von 0,05—10% Zn eignet sich besser der Hochspannungsfunke, wobei man direkt die Legierung einer Gegenelektrode aus reinem Cadmium gegenüberstellt. Um Oxydation der Metallelektroden zu vermeiden, laßt man den Funken im Stickstoffstrom brennen. Zur Messung dienen am besten die Zinklinien 4722,2 und 4810,5 Å, als Vergleichslinie des Cadmiums die in der Nähe liegende und nicht zu intensive Linie 4678,2 Å. Der mittlere Fehler, der sich nach dieser Methode aus den Schwärzungswerten bei 10 aufeinanderfolgenden Aufnahmen auf einer Platte mit einer Legierung von 2,90% Zink ergab, betrug 1,8%. Die spektrographische Methode bewährte sich auch noch bis herab zu 0,05% Zn. — Zur quantitativen Bestimmung von Zinkspuren in sehr weit gereinigtem Cadmium sind aber *die elektrometrische Titration mit Ferrocyanid* nach vorheriger Entfernung des Cadmiums durch Elektrolyse oder durch Fällung mit Schwefelwasserstoff und die polarographische Methode vorzuziehen. Da bei Gegenwart von Alkali-Ionen der Niederschlag von Zinkferrocyanid diese eingebaut enthalt, ist es vorteilhaft, zur Erzielung einer stets möglichst gleichmäßigen Zusammensetzung der zu titrierenden Lösung von vornherein eine bestimmte Menge Alkalisalz hinzuzufügen und in schwach schwefelsaurer Lösung zu arbeiten. Gute Ergebnisse wurden z. B. erhalten durch Zusatz von 9 mg Ammoniumsulfat und 0,02—0,07 ml Schwefelsäure (1:1) auf 2 ml Endvolumen. Bei sehr geringer Zinkmenge wird der vom Zn herrührende Potentialsprung durch den Cadmiumsprung überlagert, falls das Cadmium mit Schwefelwasserstoff abgetrennt worden war, wobei geringe Cd-Mengen in Lösung bleiben. In diesem Falle muß man das Cadmium elektrolytisch vollstandig entfernen. Die elektrometrische Titration gestattet noch 5 μg Zn/ml zu bestimmen. — Um den Störungen durch Reste von Cadmium sicherer zu entgehen, empfiehlt es sich, die *polarographische Methode* anzuwenden. Damit kann man noch 0,3 μg Zn/ml bestimmen. Man verwendet am besten als Grundelektrolyten eine 0,5—1,0 n Lösung von NH_3 und NH_4Cl. Zur Ausschaltung von Fehlern durch gelösten Sauerstoff läßt man vorher 10 min Stickstoff durch die Lösung perlen. — Nach den drei Methoden ausgeführte Analysen von Cadmiumzinklegierungen mit 1,7—3,4% Zn ergaben gute Übereinstimmung. F. Neumann.

Zur colorimetrischen Borbestimmung in natürlichen Kaliumsalzen benutzen G. V. Aleksandrov und S. M. Cvik[2] die Farbreaktion mit schwefelsaurer Carminlösung. — Man erwärmt 4—5 g Salzprobe 5—7 min mit 100 ml Wasser, trennt den unloslichen Rest ab, wäscht den Niederschlag mit Wasser chlorfrei, überführt das Filtrat und das Waschwasser in einen 200 ml-Meßkolben und verdünnt bis zur Marke. 100 ml dieser Lösung werden mit 1—2 Tropfen Alkalilösung in einer Porzellanschale eingedampft. Der Trockenruckstand wird in 15 ml 0,005%iger Carminlösung in Schwefelsäure gelöst und die Farbintensität der violettblauen Lösung nach 3—4 Std oder besser am nachsten Morgen mit einer Standardskala verglichen. Bei magnesiumhaltigen Salzen wird eine Einwaage von 0,5—1,0 g genommen. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,005 mg B_2O_3 in 15 ml Lösung; es können noch 0,0005% B nachgewiesen werden. Zur Herstellung der Standardlösungen werden 1,776 g Borsäure in 5 Liter 0,4 n Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung enthält 1 mg B_2O_3 in 1 ml. Durch Verdünnen dieser Standardlösung mit 0,4 n Schwefel-

[1] Helv. chim. Acta **35**, 754 (1952). Techn. Hochschule, Zürich.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 1396 (1950) [Russisch]. Akad. d. Wiss. UkrSSR., Lwow.

säure werden Lösungen mit B_2O_3-Gehalten von 0,005–0,03 mg erhalten, mit einem Intervall von 0,005 mg. Zu 15 ml schwefelsaurer Carminlösung werden je 1 ml entsprechende Standardlösung gegeben. Die Skala kann nach 12 Std zum Farbvergleich verwendet werden. A. Trofimow.

Der Schnellnachweis von Blei in Zinkweiß nach F. L. Hahn[1] (Zn ergibt in stark ammoniakalischer Lösung mit geringen Mengen H_2S keinen Niederschlag, während Pb sofort reagiert) wird von H. Flaschka[2] durch Verwendung von Thioacetamid vereinfacht. Die Anwesenheit von Bleispuren zeigt sich sofort durch Sulfidbildung an, mit der Ausfällung von Zinksulfid ist je nach Konzentration erst nach einigen min bis zu einer ½ Std zu rechnen. — *Arbeitsvorschrift.* Je nach Pb-Gehalt werden 5—50 mg Zinkweiß in 2–3 Tropfen verdünnter Salzsäure (wenn nötig unter Erwärmen) gelöst. Man kühlt ab, gibt konz. Ammoniak im Überschuß und 4—5 Tropfen einer 2%igen, wäßrigen Thioacetamidlösung zu, worauf bei Anwesenheit von Pb sofort eine braune bis schwarze Färbung (bei größeren Pb-Mengen schwarze Flocken) auftritt, während ZnS erst nach längerer Zeit ausfällt. H. Schmidt.

Zur schnellen Feststellung der Aktivität eines Silicium-Aluminium-Crackkatalysators schlägt C. J. Plank[3] die Messung des p_H-Wertes einer Ammoniumacetatlösung vor, die 24 Std mit 2,5 g Katalysator bei 25° C ± 2° gestanden hat. Der resultierende p_H-Wert ist eine lineare Funktion der katalytischen Aktivität und der Oberfläche des Katalysators. Es stören alle Ionen (z. B. Ni^{++}), die zum Ionenaustausch mit den absorbierten NH_4^+-Ionen führen können. Für die Messung der katalytischen Aktivität von Silicium-Zirkon- und Silicium-Thoriumkatalysatoren, die nicht hydrolysieren, läßt sich die Methode ebenfalls verwenden, nicht dagegen für Silicium-Magnesiumkatalysatoren. — *Ausführung.* Die Katalysatorprobe wird auf eine 6—16-Maschenkorngröße gemahlen. (Für kleinere Teilchen, die bei der sozusagen flüssigen Anwendung des festen Katalysators verwendet werden, erreicht die Methode eine schnellere Einstellung des p_H-Werts.) 2,5 g werden in einen 50 ml-Erlenmeyer-Kolben eingewogen und 25,00 ml einer 0,100 n Ammoniumacetatlösung dazu pipettiert. Nun hält man alles für 24 Std bei 25° ± 2° C, schüttelt danach 15 min bei 25° ± 2° C und filtriert. Jetzt bestimmt man bei 25° C den p_H-Wert des Filtrates mit einer Glaselektrode. Die Ammoniumacetatlösung soll einen p_H-Wert von 7,00 ± 0,03 zeigen. Gegebenenfalls muß man durch Zugabe von Ammoniak den richtigen Wert einstellen. K. Brodersen.

Zur quantitativen Bestimmung waschaktiver Substanzen gibt H. Stüpel[4] eine Übersicht über die zahlreichen in den letzten Jahren bekanntgewordenen Methoden. Während zur Analyse von Fettsäureseifen zuverlässige Methoden seit langem bekannt sind, macht die Untersuchung der großen Zahl synthetischer Waschmittel mit zum Teil ziemlich verschiedener Konstitution in manchen Fällen immer noch Schwierigkeiten. Von den in der Literatur vorgeschlagenen Methoden lassen sich viele zu Gruppen mit gemeinsamen Merkmalen, wie die Extraktions-, die Spalt- und die Titrationsmethoden zusammenfassen. — Bei den Extraktionsverfahren wird mit passenden Lösungsmitteln (bzw. Gemischen) der waschaktive organische Bestandteil von den unlöslichen anorganischen Begleitstoffen abgetrennt und so in Substanz gewonnen. Nachteilig sind die geringe Genauigkeit (± 0,5%) und der

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 453 (1950); vgl. diese Z. **134**, 152 (1951/52).
[2] Fette und Seifen **54**, 558 (1952). Entw.-Lab. Fa. A. Zankl Söhne, Graz-Gösting.
[3] Analyt. Chemistry **24**, 1304 (1952). Socony-Vacuum Oil Co., Inc., Paulsboro, N. J. (USA).
[4] Chemiker-Ztg. **76**, 252 (1952). Seifenfabrik Hochdorf (Schweiz).

große Zeitbedarf. — Die Spaltmethoden zerlegen durch saure oder alkalische Hydrolyse die waschaktive Substanz in die hydrophobe organische und die hydrophile, meist anorganische (Schwefelsäure-) Komponente, von denen die eine oder andere hinterher bestimmt wird. Die Mängel dieser Methoden bestehen hauptsächlich darin, daß man oft nicht genau die Natur der Spaltstücke oder das zeitliche Ende der Spaltung kennt. — Für Reihenuntersuchungen gewinnen die Titrationsverfahren immer mehr an Bedeutung. Bei ihnen wird das waschaktive Ion mit schwerlösliche Salze bildenden Reagenzien (meist Stickstoffverbindungen) ausgefällt und gewöhnlich nach Abtrennung (z. B. durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel) titrimetrisch bestimmt. Besonders vielseitig anwendbar sind hier die von H. Stüpel und A. von Segesser[1] verbesserte p-Toluidinmethode und S. R. Eptons[2] Methylenblaumethode. — Eine Reihe von anderen Verfahren, die auf verschiedenen Prinzipien wie Oberflächenspannungsminimum, Basenaustausch oder Polarographie u. a. beruhen, sind nur in Einzelfällen vorteilhaft.

F. Neumann.

Zur Analyse von Stapelfasermischungen aus natürlichen und künstlichen Fasern teilen D. C. Fisher und E. D. Roberts[3] Arbeitsvorschriften mit. Vor der Untersuchung müssen die Proben durch Kochen mit Wasser unter Zusatz von 1% eines Netzmittels und darauffolgendes Waschen mit Tetrachlorkohlenstoff von Appretur befreit werden. Zur qualitativen Prüfung teilt man das Fasergemisch zweckmäßigerweise nach ihrem spezifischen Gewicht zuerst in drei Gruppen: A (Orlon, Nylon, Dynel) mit D unter 1,30; B (Tierwolle, Acetylcellulose, Dacron) mit D von 1,30 bis 1,40; C (Reyon und Baumwolle) mit D von 1,45—1,55. Man bringt dazu die aufgelockerten Fasern in einen Standzylinder, in dem man Tetrachlorkohlenstoff und Heptan vorsichtig so vermischt hat, daß die Dichte von oben nach unten allmählich von 1,10—1,60 zunimmt (die einzelnen D-Werte markiert man durch geeichte Schwimmer). Nach einiger Zeit haben sich die Fasern in die Gruppen A, B, C getrennt. Die Gruppenbestandteile identifiziert man mikroskopisch nach ihren Querschnittsbildern und ihrer Längsansicht. — Zur quantitativen Bestimmung löst man der Reihe nach die einzelnen Faserarten mit spezifischen Lösungsmitteln bzw. Reagenzien aus dem Gemisch heraus und wäscht und trocknet danach jedesmal zur Bestimmung des Gewichtsverlustes. Man beginnt mit Aceton-Wasser (80:20) und löst damit bei Zimmertemperatur die Acetylcellulosefasern. Es folgt 100%iges Aceton bei 40° C: Dynel. Natriumhypochloritlösung mit 3,3% aktivem Cl entfernt tierische Wolle, 90—99%ige Ameisensäure bei Zimmertemperatur: Nylon, konzentrierte Salzsäure, 10 min bei Zimmertemperatur: Viscosefasern (Reyon). Baumwolle bleibt dabei größtenteils zurück und wird anschließend in 15 min bei 38° C mit 70%iger Schwefelsäure (D 1,61) herausgenommen. Danach löst man durch 10 min langes Kochen mit 70%iger Ammoniumthiocyanatlösung die Orlon(Acryl-)fasern fort. Schließlich hinterbleiben die Dacron-Polyesterfasern als Rückstand. Vermutet man noch andere Fasern darunter, dann löst man auch das Dacron durch Kochen mit 40%iger Natronlauge.

F. Neumann.

Bei der dienometrischen Bestimmung von konjugierten Doppelbindungen in Fetten, Ölen und in den Vitaminen A_1 und D_2 eignet sich als Philodienreagens an Stelle des seit H. P. Kaufmann und J. Baltes[4] verwendeten Maleinsäureanhydrids

[1] Fette u. Seifen **53**, 260, 327 (1951); vgl. diese Z. **137**, 397 (1952/53).

[2] Trans. Faraday Soc. **44**, 226 (1948).

[3] Textile Res. J. **22**, 509 (1952). E. I. du Pont de Nemours, Waynesboro, Virg. (USA).

[4] Fette u. Seifen **43**, 93 (1936); vgl. diese Z. **110**, 122 (1937).

nach M. Lora-Tamayo[1] auch p-Benzochinon. Dieses hat vor dem Maleinsäureanhydrid vor allem den Vorteil, daß Hydroxylverbindungen nicht fälschlicherweise die Dienzahlen erhöhen. Die Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, insbesondere das allmähliche Ansteigen der Dienzahlen mit Erhöhung des Reagensüberschusses oder Verlängerung der Reaktionszeit, bleibt aber bestehen. Da ein Teil des Chinons durch Nebenreaktion zu Hydrochinon reduziert wird, muß dessen Menge nebenher jodometrisch bestimmt werden. — Die Definition der Dienzahl ist nunmehr in folgender Weise zu verallgemeinern: Unter der „Dienzahl" versteht man die Menge Philodien (Maleinsäureanhydrid oder p-Benzochinon), angegeben als die äquivalente Menge Jod, die 100 g Fett zu addieren vermögen. — *Ausführung bei Fetten und Ölen.* In einer Ampulle aus Jenaer Glas von 15 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser werden 0,1—0,5 g Fett in 2 ml Alkohol oder einem Alkohol-Benzolgemisch mit 10 ml einer 0,1 m absolut-alkoholischen Lösung von p-Benzochinon versetzt. Die Ampulle wird zugeschmolzen. Gleichzeitig wird eine Blindprobe mit 2 ml des oben genannten Fettlösungsmittels und 10 ml des Philodiens durchgeführt. Man erwärmt auf 100° C bei einer Reaktionszeit, die für das entsprechende Fett am günstigsten ist, meist 20 Std. Danach wird der Ampulleninhalt mit absolutem Alkohol in einen 50 ml-Meßkolben gespült und auf 50 ml verdünnt. Zur Titration werden 10 ml mit 2 ml einer 30%igen KJ-Lösung und einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt, mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n oder 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung unter Verwendung von Stärke als Indicator titriert. Dadurch wird der Überschuß an p-Benzochinon bestimmt. Weitere 10 ml werden mit 10 ml einer konz. Lösung von Natriumhydrogencarbonat versetzt und mit 0,1 n oder 0,01 n Jodlösung titriert. Hierdurch wird das gebildete Hydrochinon bestimmt, das man auf die äquivalente Menge Chinon umrechnet (1 ml 0,1 n Jod-Lösung = 0,0054 g p-Benzochinon). Dieser und der vorige Wert ergeben das nicht angelagerte p-Benzochinon. Die Blindprobe wird in gleicher Weise behandelt. Die Differenz beider Bestimmungen ergibt das addierte Chinon. Sind p das Gewicht des Fettes und x die Differenz beider Titrationen, so errechnet sich die Dienzahl zu $1{,}269\,x/p$. — *Die Untersuchung von Vitaminen* unterscheidet sich von der der Fette dadurch, daß man 2 ml Vitaminlösung in absolutem Alkohol mit soviel einer alkoholischen p-Benzochinonlösung (1,08 g in 100 ml absolutem Alkohol über Na dest.) mischt, daß ein Überschuß von 15—20 Molen Chinon für das Vitamin D_2 und ein solcher von 6—8 Molen für das Vitamin A_1 vorhanden ist. Gleichzeitig wird eine Blindprobe mit derselben Menge p-Benzochinonlösung und 2 ml absolutem Alkohol angesetzt. Beide Rohre werden zugeschmolzen und bei einer Temperatur von 100° C 3 Std lang erwärmt. Die Aufarbeitung verläuft wie bei den Fetten und Ölen, nur titriert man jeweils statt 10 ml 2 ml. Die Vitaminmengen werden schließlich folgendermaßen berechnet: g Vitamin D_2 = g addiertes Chinon · 3,671; g Vitamin A_1 = g addiertes Chinon · 1,520. F. Neumann.

Zur photometrischen Bestimmung von Vanillin und Cumarin in künstlichen Vanillearomen veröffentlicht die Association of Official Agricultural Chemists[2] folgende Arbeitsvorschriften:

1. *Bestimmung von Vanillin.* Reagenzien: a) Folin-Denis-Reagens. 100 g Natriumwolframat und 20 g Phosphormolybdänsäure (frei von Nitraten und Ammoniumsalzen) werden mit 100 g 85%iger Phosphorsäure und 700 ml Wasser 1½—2 Std über freier Flamme gekocht. Nach dem Abkühlen und Filtrieren wird mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. b) Natriumcarbonatlösung: 40 g wasserfreies Na_2CO_3 werden in 160 ml

[1] Fette u. Seifen **54**, 539 (1952). Univ. u. Inst. „Alonso Barba" (C. S. I. C.), Madrid.

[2] J. Assoc. off. agric. Chemists **34**, 72 (1951).

Wasser gelöst. c) Vanillin-Standardlösung: 0,1000 g Vanillin werden in 3 ml Äthanol gelöst und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt (1 ml = 1 mg). d) Bleiacetatlösung: Je 50 g neutrales und basisches Bleiacetat werden in heißem Wasser gelöst, auf 1 l verdünnt und nach dem Abkühlen filtriert. — *Aufstellen der Eichkurve.* Aus einer 50 ml Bürette gibt man je 0,0, 2,5, 5,0, 7,5, 12,5 ,20,0 ml der Vanillin-Standardlösung in einen 250 ml-Meßkolben und behandelt jede Lösung wie folgt. Man ergänzt mit Wasser auf 80 ml und gibt 2 ml Bleiacetatlösung hinzu. Dann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, mischt und filtriert durch ein 18,5 cm Faltenfilter. Die ersten trüben Anteile des Filtrats werden verworfen. 10 ml des klaren Filtrats werden in einem 100 ml-Meßkolben mit 5 ml FOLIN-DENIS-Reagens versetzt. Nach genau 5 min gibt man 10 ml Natriumcarbonatlösung hinzu, mischt und läßt genau 10 min stehen. Dann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, mischt und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter, wobei man die ersten Anteile des Filtrats verwirft. Die Extinktion des klaren Filtrats wird mit einem Spektrophotometer gemessen (1 Zoll-Küvette, Filter 61 oder 65). Die Eichkurve folgt nicht dem BEERschen Gesetz. Zur Bestimmung von Vanillin in Vanillearomen werden 2 ml der Probe in einem 250 ml-Meßkolben mit Wasser auf 80 ml ergänzt und nach Zusatz von 2 ml Bleiacetatlösung wie vorstehend angegeben weiterbehandelt.

2. *Bestimmung von Cumarin.* Reagenzien: a) Cumarin-Standardlösung. 0,2000 g Cumarin werden in 3 ml Äthanol gelöst und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt (1 ml = 2 mg). b) Bleiacetatlösung: Siehe Ziff. 1 d. c) wasserfreies Natriumoxalat. d) Natriumcarbonatlösung. 5 g wasserfreies Na_2CO_3 werden in Wasser gelöst und auf 500 ml verdünnt. e) Diazoniumlösung: A. 0,7 g p-Nitranilin werden in 9 ml Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 100 ml verdünnt. B. 5 g Natriumnitrit werden in Wasser gelöst und auf 100 ml verdünnt. Je 5 ml der auf etwa 3° C abgekühlten Lösungen A und B werden in einem gekühlten 100 ml-Meßkolben gemischt und 5 min unter Eiskühlung stehen gelassen. Dann gibt man weitere 10 ml der Lösung B hinzu, läßt 5 min in Eis stehen und füllt mit Eiswasser zur Marke auf. Die Lösung ist nach 15 min gebrauchsfertig und etwa 24 Std haltbar. — *Aufstellen der Eichkurve.* Je 0,0, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 ml der Cumarin-Standardlösung werden in 100 ml-Meßkolben mit Wasser auf 80 ml ergänzt und folgendermaßen behandelt. Man versetzt mit 5 ml Bleiacetatlösung, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, mischt und filtriert durch ein trockenes Faltenfilter, wobei man die ersten Anteile des Filtrats verwirft. In dem klaren Filtrat löst man unter Umschwenken 0,2 g wasserfreies Natriumoxalat, läßt 5 min stehen, filtriert durch ein 11 cm-Filter (Schleicher u. Schüll Nr. 589) und verwirft die ersten Anteile des Filtrats. 5 ml des klaren Filtrats werden in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser auf 20 ml ergänzt und nach Zugabe von 20 ml Natriumcarbonatlösung 5 min im siedenden Wasserbad erhitzt. Man läßt auf Zimmertemperatur abkühlen, gibt 10 ml Diazoniumlösung hinzu, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, mischt und läßt 1½ Std stehen. Dann filtriert man und mißt die Extinktion der Lösung in einem Spektrophotometer (½ Zoll-Küvette, Filter 49). — *Zur Bestimmung von Cumarin in Vanillearomen* werden 5 ml der Probe in einem 100 ml-Meßkolben mit Wasser auf 80 ml ergänzt. Weiter verfährt man wie oben beschrieben.

L. G. ENSMINGER[1] berichtet über die von zuerst 12 dann weiteren 16 Mitarbeitern an künstlichen Probengemischen mit Hilfe der obigen Verfahren erhaltenen Resultate. Diese liegen durchwegs innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen.

H. SPERLICH.

Schädlingsbekämpfungsmittel. *Piperonylbutoxyd* ist ein für die Praxis sehr wichtiger Pyrethrin-Synergist. Die technischen Produkte enthalten als wirksamen

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **34**, 330 (1951); **35**, 264 (1952). U. S. Food and Drug Admin., Federal Security Agency, Washington, D. C.

Bestanteil mindestens 80% an (3,4-Methylendioxy-6-propylbenzyl)(butyldiäthylenglykol)-äther. H. A. Jones, H. J. Ackermann und Marion E. Webster[1] veröffentlichen ein colorimetrisches Bestimmungsverfahren, das hinsichtlich Spezifität, Empfindlichkeit und Genauigkeit den Anforderungen genügt. Es beruht auf Messung der Grünfärbung, die beim Erwärmen mit Gerbsäure und konz. Schwefelsäure entsteht. Das Verfahren ist gleich gut für Öllösungen, staubförmige Zubereitungen und Papierimprägnierungen geeignet. — *Gerbsäurereagens.* Das Reagens wird durch Lösen von genau 0,025 g gereinigter Gerbsäure (s. u.) in 20 ml Eisessig durch Schütteln bei Raumtemperatur und anschließendes Zufügen von 80 ml 85%iger Phosphorsäure bereitet. Es muß täglich frisch zubereitet und gut verschlossen aufbewahrt werden. Jedes Muster „reiner" Gerbsäure des Handels muß folgender Spezialreinigung unterworfen werden: 20 g möglichst reine Gerbsäure rührt man 1 Std mit 10 ml Äthylacetat (99%ig) mechanisch durch, saugt dann durch eine Sinterglasnutsche unter 3maligem Nachwaschen mit je 5 ml Äthylacetat, fügt zu den Filtraten 2 g Entfärbungskohle (z. B. Darco G-60) und rührt damit ½ Std kräftig durch. Nun wird ohne Saugen durch ein doppeltstarkes Filter (z. B. Whatman Nr. 1) in einen graduierten Tropftrichter filtriert und mit Äthylacetat bis zum Filtratvolumen von etwa 125 ml nachgewaschen. Man läßt die Lösung langsam in das 5fache Volumen trocknen Toluols eintropfen, das heftig gerührt wird. Die ausgefällte Gerbsäure wird auf einer Frittenutsche abgesaugt, mit trocknem Toluol gründlich gewaschen, durch Saugen von Toluol befreit und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 40° C getrocknet. — *Bestimmung.* Die Analysenprobe mit 25—75 mg Piperonylbutoxyd wird in gereinigtem Kerosin („deodorized base oil", z. B. Deobase, Ultrasene o. Ä.) auf 100 ml gelöst bzw. verdünnt. Gleichzeitig wird ein Standard durch Auflösen von 50 mg einer bekannten Probe Piperonylbutoxyd in 100 ml des gleichen Kerosins bereitet. Genau 0,1 ml der Lösung wird in ein 18×150 mm Rohr pipettiert, mit genau 5 ml des Gerbsäurereagenses versetzt und damit 1 min kräftig geschüttelt. Den Standard und eine Blindprobe behandelt man ebenso (alle Bestimmungen übrigens doppelt). Sämtliche Röhren werden in einem Drahtkorb für 5 min in lebhaft siedendes Wasser getaucht und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Messung der Lichtabsorption erfolgt bei 625—635 mμ. Nach Abzug des Blindwertes von allen abgelesenen Werten sind die so korrigierten Werte direkt proportional den Gehalten. Der mittlere Fehler ist bei vorstehender Arbeitsweise ± 3%.

Die Reaktion wird nur von 3, 4-Methylendioxy-6-propylbenzylalkohol, seinen Äthern und Estern gegeben, mit vielen anderen Methylendioxyverbindungen (darunter Sesamin) bleibt sie aus. Die Verringerung der Farbtiefe durch Pyrethrin ist von dessen Menge abhängig. Kennt man das ungefähre Mengenverhältnis, so kann man dem Standard-Butoxyd die entsprechende Menge Pyrethrin zufügen. Ist das Verhältnis unbekannt, so verseift man am besten die Pyrethrine vor der colorimetrischen Analyse; allerdings muß dann auch das Standard-Butoxyd ebenso behandelt werden. — Von DDT, Chlordan, Benzolhexachlorid und chloriertem Camphen sind keine Störungen zu erwarten; gewisse Lösungsmittel wie Alkylnaphthaline, Cyclohexanon und Aceton stören jedoch, ebenso gewisse pflanzliche Öle wie Weizenkeimöl. In solchen Fällen verseift man die störenden Stoffe durch alkoholische Kalilauge und extrahiert das Butoxyd aus dem Verseifungsprodukt mit Hexan. Mehl kann man bei Raumtemperatur mit redestilliertem Benzol extrahieren; der Auszug läßt sich mit Tierkohle und Fullererde weitgehend von störenden Stoffen befreien. Auf diese Weise sind noch 2 Teile in 1 Million Teilen Mehl hinreichend genau zu bestimmen. W. Fischer.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **35**, 771 (1952). U. S. Industr. Chemicals Co., Baltimore, Md. (USA).